

UNTERSUCHUNGEN ZUR SPURENANALYSE HOCHREINER OPTISCHER GLÄSER

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

STEFAN BRÜGGERHOFF

Essen

Bochum 1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNGEN ZUR SPURENANALYSE HOCHREINER OPTISCHER GLÄSER

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

STEFAN BRÜGGERHOFF

Essen

Bochum 1985

UNTERSUCHUNGEN ZUR STREUENANALYSE
HOCHREINER OPTISCHER GLÄSER

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

STEFAN BRÜGGEMANN

Essen

eingereicht am : 16. Mai 1985

mündliche Prüfung am : 21. Juni 1985

Referent : Prof. Dr. E. Jackwerth

Korreferent : Prof. Dr. G. Bergmann

Diese Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe Mikro- und Spuren-analyse der Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit von Juni 1980 bis Mai 1985 durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. E. Jackwerth für seine zahlreichen Anregungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft während der Durchführung dieser Arbeit.

Für das Überlassen von Probenmaterial, die Durchführung von Referenzanalysen sowie einen intensiven Gedankenaustausch danke ich den Herren H. Jenemann und L. Meckel (Schott Glaswerke, Mainz).

Weiterhin möchte ich mich bei den Herren S. Divoux, R. Klockenkämper und B. Raith für die Unterstützung bei der Ermittlung der röntgenspektrometrischen Analysendaten bedanken.

Schließlich sei an dieser Stelle auch ein Dank an meine Frau gerichtet für ihre große Mühe bei der Erstellung dieses Manuskriptes.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Problemstellung</u>	13
3. <u>Probenmaterialien</u>	14
4. <u>Gesichtspunkte zur Spurenanreicherung</u>	15
5. <u>Bestimmungsverfahren</u>	17
6. <u>Experimentelle Voruntersuchungen</u>	22
6.1. Gesichtspunkte zur Probenpräparation	22
6.2. Spurenpalette	30
6.3. Anreicherungsverfahren	31
6.3.1. Fällungsreagenz	32
6.3.2. Kollektoren	35
6.3.2.1. Titan als Kollektorelement	41
6.3.2.2. Indium als Kollektorelement	50
6.3.2.3. Molybdän als Kollektorelement	56
6.3.2.4. Leistungsvergleich der untersuchten Kollektorelemente	64
7. <u>Zur Analyse von Gläsern</u>	66
7.1. Zerkleinerung	66
7.2. Untersuchungen zum Glastyp BK 7	69
7.2.1. Aufschluß	70

7.2.2.	Spurenanreicherung aus der Aufschlußlösung	78
7.2.2.1.	Einfluß des pH-Wertes	79
7.2.2.2.	Einfluß des Fällungsvolumens	83
7.2.2.3.	Einfluß der Kollektorelementmenge	85
7.2.2.4.	Einfluß der Fällungsreagenzmenge	86
7.2.2.5.	Einfluß der Reaktionszeit	90
7.2.2.6.	Einfluß der Reaktionstemperatur	91
7.2.2.7.	Einfluß der Matrix	93
7.2.3.	Herstellung der Spurenkonzentrate für die Analyse durch Atomabsorptionsspektrometrie	95
7.2.4.	Meßbedingungen	97
7.2.5.	Arbeitsvorschrift	100
7.2.6.	Analysenergebnisse und Bewertung	103
7.3.	Untersuchungen zum Glastyp HR 21	124
7.3.1.	Aufschluß	125
7.3.2.	Spurenanreicherung aus der Aufschlußlösung	128
7.3.3.	Meßbedingungen	133
7.3.4.	Arbeitsvorschrift	134
7.3.5.	Analysenergebnisse und Bewertung	136
7.4.	Untersuchungen zur Analyse von Bleiglas	144
7.4.1.	Aufschluß und Abtrennung der Matrix	147
7.4.2.	Anreicherung	149
7.4.3.	Ergebnisse	151
8.	<u>Diskussion</u>	155
9.	<u>Zusammenfassung</u>	163
10.	<u>Literaturverzeichnis</u>	167

11.	<u>Anhang</u>	178
11.1.	AAS-Bestimmung, Meßparameter	178
11.2.	PIXE-Bestimmung, Meßparameter	182
11.3.	RFA-Bestimmung, Meßparameter	183

1. Einleitung

Obwohl die Geschichte des technischen Glases sehr alt ist, hat dieser Werkstoff bis heute eine in zahlreichen Technologien entscheidende Bedeutung behalten. Von den ersten Schmelzversuchen an - man vermutet sie um 4000 v. Chr. in Ägypten [1] - wurden bis Anfang des 19ten Jahrhunderts zunächst ausschließlich einfache Glastypen hergestellt. Hierzu gehören etwa das Kalknatronsilikatglas und das Bleialkalisilikatglas. Erst mit den Arbeiten von P. L. GUINAND, J. FRAUNHOFER und W. V. HARCOURT, vor allem aber durch die systematischen Untersuchungen von O. SCHOTT und E. ABBE, wurde eine wissenschaftlich orientierte "Glaschemie" begründet. So wurde die Technik der Glasherstellung erheblich verbessert. Zahlreiche neue Elemente wurden in die Glasschmelzen eingeführt, was vor allem auf dem Gebiet der optischen Gläser zu Systemen mit teilweise außergewöhnlichen optischen Eigenschaften führte. Die Elementpalette moderner Gläser reicht heute fast über das gesamte Periodensystem, und selbst relativ seltene Elemente, wie La, Th, Zr, W usw. werden als Hauptglaskomponenten eingesetzt.

Die große Zahl der allein für optische Zwecke genutzten Glastypen und die Vielfalt ihrer Eigenschaften spiegeln sich bereits in der Breite ihrer Anwendungsfelder wider: Der "klassische" Einsatz optischer Gläser liegt auch heute noch im Bereich der abbildenden Systeme mit ihren unterschiedlichen Bauteilen, wie Linsen, Prismen, Spiegeln, Filtern usw. [2,3] . Eine große Glasmenge wird auch zur Brillenglasproduk-

Die Brauchbarkeit von Gläsern für optische Zwecke wird heute fast ausschließlich mit Hilfe physikalischer Methoden zur Bestimmung der Lichtbrechung beurteilt.

Die Unterteilung in optische Klassen erfolgt z.B. anhand der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich: Mit Hilfe des Brechwertes n_d ($d: \lambda=587,6 \text{ nm}$) und der relativen Teildispersion ν_d ($\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$; $F: \lambda=486,1 \text{ nm}$; $C: \lambda=656,3 \text{ nm}$), auch Abbe-Zahl genannt, kann man optischen Gläsern einen Platz im zweidimensionalen n_d/ν_d Diagramm zuordnen. (Abb. 1) [13]. Die Position in diesem Diagramm - die "optische Lage" - ist charakteristisch für jeden Glastyp.

Traditionsgemäß bezeichnet man optische Gläser mit den Begriffen wie "Kron" (geringe Dispersion) oder "Flint" (große Dispersion) sowie mit den Zusätzen "leicht" oder "schwer" für einen niedrigen oder hohen Brechungsindex. Zur Kennzeichnung weiterer Unterschiede werden, wenn nötig, die für die optische Lage charakteristischen chemischen Bestandteile angegeben. Tab. 1 enthält einige der heute gebräuchlichen Glassorten aus Abb. 1 mit ihrer Zusammensetzung.

Glastyp	Bezeichnung	Zusammensetzung
FK	Fluorkron	Phosphat- oder Borosilikatglas mit höheren F-Gehalten
PK	Phosphatkron	Phosphat- oder Borosilikatgläser, teilweise mit F
PSK	Phosphat-Schwerkron	Borosilikat- oder Borophosphat-Gläser
BK	Borkron	Borosilikat-Gläser
K	Kron	Alkalisilikat-Gläser, teilweise mit Bor
BaK	Baritkron	Borosilikat-Gläser mit > 10 Gew.-%BaO
SK	Schwerkron	Alumoborosilikat-Gläser mit > 15 Gew.-%BaO
KF	Kronflint	Alkalibleisilikat-Gläser
BaLF	Barit-Leichtflint	Alkalibleisilikat-Gläser mit > 10 Gew.-%BaO
SSK	Doppel-Schwerkron	Alkaliborosilikat-Gläser mit > 29 Gew.-%BaO
LaK	Lanthankron	Silikoboratgläser mit SE-Oxiden
LLF	Doppel-Leichtflint	Alkalisilikat-Gläser mit 20 - 27 Gew.-%PbO
BaF	Baritflint	Alkalisilikat-Gläser mit PbO und BaO < 40 Gew.-%
LF	Leichtflint	Alkalisilikat-Gläser mit 28 - 35 Gew.-%PbO
F	Flint	Alkalisilikat-Gläser mit 39 - 47 Gew.-%PbO
BaSF	Barit-Schwerflint	Alkalisilikat-Gläser mit PbO und BaO > 40 Gew.-%
LaF	Lanthanflint	Borosilikat- oder Silikoborat-Gläser mit SE-Oxiden
LaSF	Lanthan-Schwerflint	SE-Oxid-Borat - oder SE-Oxid-Erdalkalisilikat-Gläser
SF	Schwerflint	Alkalisilikat-Gläser mit > 47 Gew.-%PbO
TiK	Tiefkron	Alkalialumoborosilikat-Glas
TiF	Tiefflint	Titan-Alkalialumoboro-Silikat- oder Phosphat-Gläser

Tab. 1 Bezeichnung optischer Gläser und ihre Zusammen-
setzung

Zu den wichtigsten Anforderungen, die an die meisten optischen Gläser gestellt werden, gehört die Lichtdurchlässigkeit; erwünscht ist im allgemeinen eine möglichst geringe Absorption der einfallenden Strahlung. Man unterscheidet dabei zwischen der intrinsischen Absorption, bedingt durch Elektronenübergänge oder Molekülschwingungen der Hauptkomponenten des Glases sowie der extrinsischen Absorption, verursacht durch Verunreinigungen im Material. Die meisten Oxid-Gläser besitzen, bezogen auf die intrinsische Absorption, Transmissions-"Fenster" im sichtbaren und im nahen infraroten Spektralbereich. In sehr reinen Gläsern ist die Restabsorption hier - bis auf Ausläufer von Banden im ultravioletten und mittleren infraroten Bereich - vernachlässigbar klein. Die technische Verwendung ist deshalb meist auf das Transmissions-Fenster abgestimmt. Störend wirken sich dementsprechend alle Verunreinigungen aus, die zu einer unerwünschten Absorption in diesem Bereich führen. Hierbei sind vor allem die Übergangselemente der dritten Reihe des Periodensystems (Ti bis Cu) zu nennen. Verunreinigungen durch diese Elemente können über die Rohstoffe oder im Herstellungsprozeß in das Glas eingeschleppt werden. Ihre Wirkung hängt von der Glaszusammensetzung und vom Oxidationszustand der Komponenten ab; sie bestimmen die Wertigkeit der Fremdionen und deren Koordinationszahl sowie die Struktur von Komplexliganden und damit die Lage der Absorptionsbanden. Von besonderer Bedeutung ist natürlich die Konzentration der färbenden Ionen in der Glasmatrix.

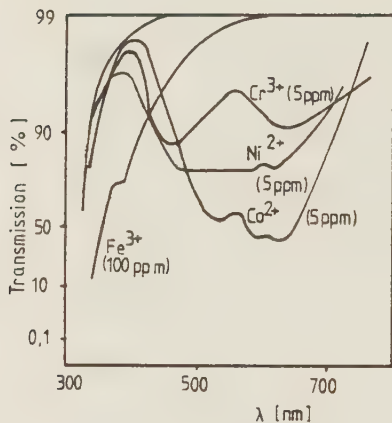


Abb. 2

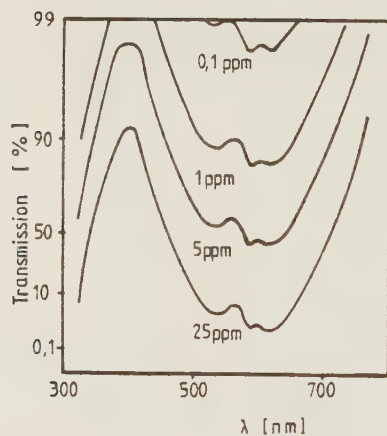


Abb. 3

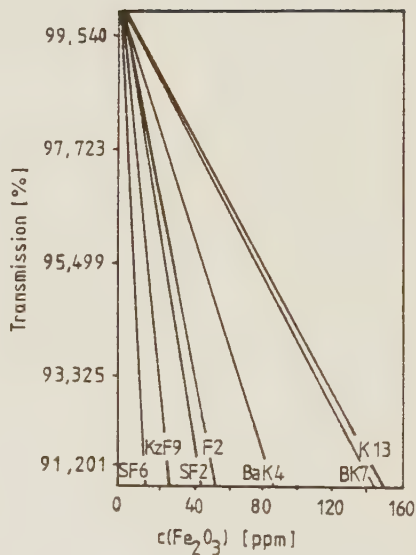


Abb. 4

Abb. 2 - 4

Einfluß färbender Verunreinigungen auf die Transmission von Gläser [14]

Abb. 2: verschiedene färbende Ionen (Dotierung: 5 ppm; 100 mm Glasdicke)

Abb. 3: CoCO_3 (Dotierung: 25 ppm bei 100 mm Glasdicke und Umrechnung auf andere Dicken)

Abb. 4: Fe_2O_3 (steigende Dotierungen); Einfluß auf verschiedene Glastypen

Die Abb. 2 - 4 verdeutlichen den Einfluß bestimmter Verunreinigungen auf die Transmission [14]: Abb. 2 zeigt die unterschiedliche Lage der Absorptionsbanden einiger färbender Ionen im Transmissions-"Fenster"; in Abb. 3 ist die Abhängigkeit zwischen der Transparenz des Glases und der Konzentration der Verunreinigung - hier von Kobalt - dargestellt. Daß die Hauptkomponenten des Glases die Absorption eines färbenden Bestandteils dabei stark verändern können, ist schließlich in Abb. 4 am Beispiel von Fe_2O_3 zu erkennen. Welche Bedeutung schon geringste Verunreinigungen für die Qualität bestimmter Gläser haben können, zeigt das Beispiel der Lichtleitfasern. In Tab. 2 sind für einige färbende Ionen diejenigen Konzentrationen aufgeführt, die in 1 km Lichtleiter einen Absorptionsverlust von 10 dB bewirken [6]. Für eine wirtschaftliche Anwendung der Signalübertragung darf der Lichtverlust insgesamt aber nur weniger als 8 dB/km betragen.

Ionenart	Haupt-Absorptionsgebiet im Wellenlängen-Bereich [nm]	Konzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$], die etwa 10 dB/km bei 800 nm erzeugt
Cu^{2+}	800	< 0,01
Cu^+	~200	> 10
Fe^{3+}	~300	> 100
Fe^{2+}	1100	> 0,03
Cr^{3+}	600	< 0,02
V^{5+}	720	0,008
Mn^{3+}	450	0,42
Co^{2+}	680	0,41
Ni^{2+}	410	0,35

Tab. 2 Dämpfung des Lichtes durch färbende Verunreinigungen [6]

Außer der Absorption durch 3d-Ionen können Elementverunreinigungen in Gläsern weitere negative Einflüsse auf bestimmte optische Eigenschaften bewirken. Dazu gehören z.B. Fluoreszenzerscheinungen, die durch Spuren Seltener Erdoxide sowie durch Mn^{2+} , Mn^{4+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Te^{4+} , Cu^{+} , Sb^{3+} , Ti^{3+} u.a. verursacht werden und sich besonders bei den hochentwickelten Objektiven für Mikroskope störend auswirken [4] .

Die Beispiele zeigen, daß äußerst hohe Anforderungen an die Reinheit bestimmter optischer Gläser gestellt werden und daß diese nur durch Verwendung hochreiner Rohstoffe und mit speziellen Fertigungsmethoden zu erfüllen sind. Zur Sicherstellung der Qualität müssen dementsprechend alle Ausgangsmaterialien und das Endprodukt Glas kontrolliert werden. Während bei den Rohstoffen die chemische Bestimmung der Konzentration aller wichtigen Verunreinigungen unumgänglich ist, hat man die Güte des Glases bisher überwiegend anhand physikalischer Kriterien (z.B. durch den Reintransmissionsgrad) charakterisiert. Zusätzlich dazu wurden erst in letzter Zeit analytische Verfahren entwickelt, um Verunreinigungen nach Art und Gehalt auch unmittelbar im Fertigprodukt Glas bestimmen zu können. Bei der Spurenanalyse von Glasmaterialien und deren Ausgangsprodukten werden verschiedene Wege eingeschlagen. Man versucht z.B. durch den Einsatz leistungsfähiger instrumenteller Analysenmethoden, wie etwa der Röntgenspektrometrie und der Neutronenaktivierungsanalyse, den Aufwand für jede Art von Probenvorbehandlung möglichst gering zu halten. Das Glasmaterial wird allenfalls zerkleinert und in eine für die Analyse geeignete Form gebracht. Durch Umgehen chemischer

Prozesse reduziert man den Eintrag von Verunreinigungen und verringert die zur Analyse erforderliche Zeit. Die Leistungsfähigkeit solcher Methoden wird im wesentlichen durch das oft nicht ausreichende Nachweisvermögen der instrumentellen Spurenbestimmung und durch die unvollkommenen Eichmöglichkeiten begrenzt. Deshalb bemüht man sich andererseits, durch einen Verfahrensverbund aus chemischer Probenvorbereitung (Aufschluß des Probenmaterials und Anreicherung der Spuren) und nachgeschalteter instrumenteller Bestimmung auch extrem geringe Spurengehalte ohne systematische Fehler zu erfassen. Ein weiterer Vorteil der Probenvorbehandlung ist die Verringerung von Matrixinterferenzen, welche die Spurenbestimmung in unterschiedlicher Weise stören können. In jedem Falle zu berücksichtigen ist der erforderliche Aufwand: Moderne instrumentelle Hochleistungsmethoden sind in Anschaffung und Betrieb oft so teuer, daß in den Routinelaboratorien kleiner Betriebe entsprechende Geräte meist nicht verfügbar sind. In Kombination mit einer leistungsfähigen Anreicherung ermöglichen dagegen auch einige der konventionellen physikalisch-chemischen Bestimmungsverfahren in gewissem Umfang eine Spurenanalyse hochreiner Stoffe. Hierfür ist im allgemeinen jedoch ein relativ hoher Zeitbedarf in Rechnung zu stellen.

Die Zahl der in Gläsern zu bestimmenden Elementspuren kann sich je nach Analysenaufgabe und Verfahren beträchtlich unterscheiden. Die Elementpalette enthält in Ausnahmefällen bis zu 30 simultan oder sequentiell zu erfassende Spuren. In Tab. 3 sind einige zur Spurenanalyse von Gläsern publizierte Verfahren zusammengestellt.

Bestimmungsmethode	Zahl der nebeneinander erfaßten Elemente	Konzentrations- bereich	Literatur
<u>Röntgenspektrometrie</u>			
a) Röntgenfluoreszenz- spektrometrie (wellenlängen- dispersiv)	30	$> 10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[15,16]
(energiedispersiv)	> 10	$> 100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[17,18]
b) Protonen-induzierte- Röntgenemissions- spektrometrie	13	$2 - 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[19]
<u>Aktivierungsanalyse</u>			
a) Neutronenaktivie- rungsanalyse (NAA)	10 - 20	$0,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ $-100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[20-24]
b) γ -Photonenaktivie- rungsanalyse	1 - 20	mittlerer $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich	[25,26]
c) Protonenaktivie- rungsanalyse	> 20	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich	[27]
<u>Optische Atomspektrometrie</u>			
a) Optische Emissions- Spektralanalyse	> 20	oberer $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bis $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich	[24,28]
b) Atomabsorptions- spektrometrie mit direkter Probenein- führung	3	$10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bis $200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[29]
<u>Funken-Massen- Spektrometrie</u>	> 20	$10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bis $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[24, 30-33]

Tab. 3 Literaturübersicht zur Spurenanalyse von Gläsern

Teil A (Instrumentelle Verfahren zur Glasanalyse)

Bestimmungsmethode	Probenvorbereitung	Zahl der nebeneinander erfaßten Elemente	Konzentrationsbereich	Literatur
<u>Radiochem. Methoden</u>				
Aktivierungsanalyse	a) Aufschluß u. radiochem. Gruppentrennung	< 10	unterer $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ -Bereich	[20,21,24,34,35]
	b) Aufschluß u. Abtrennung von ^{24}Na	6	$0,5-1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	[36]
	c) Aufschluß u. substöchiometrische Extraktion mit Chelatbildnern	3 - 4	$50-1000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$	[21,22,37,38]
<u>Atomspektrometrische Methoden</u>				
Atomabsorptionsspektrometrie (Flamme, elektrophoretische Atomisierung)	a) Aufschluß	1 - 4	$10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ - $1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	[24,39-42]
	b) Aufschluß und Anreicherung der Spuren	2 - 7	$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ -Bereich	[24,43-48]
Plasma-Emissions-Spektrometrie	a) Aufschluß	1 - 3	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ -Bereich	[24,42,49]
	b) Aufschluß und chromatogr. Anreicherung	1	unterer $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ -Bereich	[50]
<u>Photometrie</u>	Aufschluß und extrakt. Trennung	1 - 4	$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ - $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ -Bereich	[24,50-53]
<u>kinetische Methoden</u>	Aufschluß	2	$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ -Bereich	[54]

Tab. 3 Literaturübersicht zur Spurenanalyse von Gläsern

Teil B (Verbundverfahren zur Glasanalyse)

Hier wird grob unterteilt zwischen den rein instrumentellen Verfahren und solchen, die einer zusätzlichen chemischen Probenvorbereitung bedürfen. Außerdem werden die Art der Probenvorbereitung, die Zahl der nebeneinander erfaßten Elemente sowie der jeweils abgedeckte Konzentrationsbereich angegeben. Wegen der großen Vielfalt von Gläsern mit zum Teil sehr voneinander abweichenden Hauptkomponenten sind die in den zitierten Arbeiten angegebenen Verfahrenskriterien nur bedingt auf Gläser anderer Zusammensetzung übertragbar. Im allgemeinen erfordert jede Glasmatrix eine eigene, eng angepaßte Analysentechnik.

2. Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines leistungsfähigen Verbundverfahrens zur Bestimmung von Spurenverunreinigungen in hochreinen optischen Gläsern. Das Verfahren soll eine möglichst breite Elementpalette erfassen mit Schwerpunkt bei den für die Reinheitskontrolle besonders wichtigen farbbildenden Elementen. Es soll so beschaffen sein, daß es auch einfach ausgestatteten Laboratorien möglich ist, die im Glas häufig nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegenden Spuren sicher zu bestimmen. Dazu ist ein Anreicherungsprozeß zu entwickeln, der - ausgehend von hohen Einwaagen - ein Spurenkonzentrat mit möglichst kleiner Anregungsfläche bzw. von geringem Volumen liefert. Um die Anreicherungstechnik möglichst flexibel in einem Verfahrensverbund verwenden zu können, sollte die Beschaffenheit des Konzentrates eine Spurenbestimmung mit verschiedenartigen instrumentellen Methoden erlauben.

Zur Spurenanreicherung vorgesehen ist die Ausfällung der Elementspuren in Gegenwart eines Kollektors. In systematischen Vorversuchen sind Varianten dieser Methode sowie deren Kombinierbarkeit mit verschiedenen Bestimmungsverfahren zu überprüfen. Es soll eine für die analytische Praxis geeignete Arbeitsvorschrift erstellt und deren Leistungsfähigkeit anhand statistischer Daten charakterisiert werden. Die Brauchbarkeit der spurenanalytischen Arbeitsvorschrift sowie die Richtigkeit der Ergebnisse sollen schließlich durch die Analyse einiger

optischer Gläser unter Anwendung mehrerer unabhängiger Analysenverfahren sichergestellt werden.

3. Probenmaterialien

Aufgrund der Vielfalt gebräuchlicher Glaszusammensetzungen ist es sinnvoll, ein Verbundverfahren zu entwickeln, das so robust ist, daß es mit jeweils nur geringen Veränderungen - gegebenenfalls auch nach Abtrennen einer störenden Matrix - auf verschiedenartige Gläser anwendbar ist. Als Probenmaterial standen 3 Glastypen zur Verfügung.

a) Borosilikatglas vom Borkron-Typ (BK 7, Schott, Mainz)

Dieses Glas zeichnet sich durch höchste optische Homogenität aus: Bei interferometrischen Kontrollen werden Schwankungen des Brechungsindex von allenfalls $\Delta n_D < 1 \cdot 10^{-6}$ festgestellt. Für normale optische Gläser kann dagegen nur eine Konstanz $\pm 10^{-4}$ gewährleistet werden. Borkron-Glas wird aus diesem Grund besonders für Hochleistungsobjektive eingesetzt. Um große Lichtstärken zu erzielen, wird ein hoher Transmissionsgrad im optischen Bereich verlangt.

b) Alkali-Kalk-Silikatglas vom Kron-Typ (HR 21, Schott, Mainz)

Das Material dient zur Herstellung von Lichtleitfasern für die Nachrichtentechnik. Aus den bereits diskutierten Gründen wird es in höchstmöglicher Reinheit hergestellt.

c) Blei-Silikatglas vom Schwerflint-Typ (Schott, Mainz)

Auch dieses Glas wird zur Fertigung von Abbildungsoptiken benutzt; es muß ebenfalls möglichst arm an Spurenverunreinigungen sein.

4. Gesichtspunkte zur Spurenanreicherung

Jede Spurenanreicherung zielt auf die Verbesserung analytischer Güteziffern hin: Durch Erhöhung der Spurenkonzentration bei gleichzeitiger Verringerung des Untergrundes an der Stelle der Spurensignale sowie durch die Beseitigung der Signaldepression durch Matrixbestandteile gewinnt man eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses und damit eine Erhöhung der Empfindlichkeit und des Nachweisvermögens. Daneben erzielt man durch das für die Anreicherung meist unumgängliche Lösen der Proben eine wirksame Isoformierung von Kalibrier- und Probenmaterial sowie den Ausgleich von Inhomogenitäten. Allerdings muß darauf geachtet werden, daß Fehlerquellen aus den zusätzlich eingeführten Verfahrensschritten, wie Kontaminationen oder Spurenverluste, minimal gehalten werden.

Die Mehrzahl der Anreicherungstechniken ist mit einem Phasenwechsel der Spuren verbunden; man sollte dabei jeweils solche Verfahren bevorzugen, die große Verteilungskoeffizienten besitzen und deren Gleichgewichte sich rasch einstellen. Wichtig ist auch die Möglichkeit einer sauberen Phasentrennung [55].

Für die Trennung von Spuren und Matrix benutzt man überwiegend die schon aus der klassischen Analyse bekannten Methoden, wie Extraktion, Fällung, Verflüchtigung oder Ionenaustausch [56]. Eine generelle und vergleichende Aussage über die Güte der einzelnen Methoden ist nicht möglich, da jedes Bestimmungsverfahren andere Anforderungen an das bei der Anreicherung anfallende Spurenkonzentrat stellt [57,58,59]: Während z.B. die meisten Varianten der Röntgenspektrometrie, der Emissionsspektralanalyse sowie der Aktivierungsanalyse feste Proben als Target bevorzugen, müssen für die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder für Verfahren der Plasma-Emissionsspektrometrie fast durchweg flüssige Spurenkonzentrate vorliegen. Innerhalb dieser groben fest/flüssig-Unterteilung ist bei Fragen nach der Kombinierbarkeit von Spurenanreicherung und -bestimmung noch weiter zu differenzieren. So können z.B. organische Extrakte in der Flammen-AAS ein sehr geeignetes Medium sein [60], während bei der Spurenbestimmung durch Plasma-Emissionsspektrometrie erhebliche Störungen auftreten können [61]. Bei allen Verbundmethoden müssen Anreicherungs- und Bestimmungsverfahren also sorgfältig aufeinander abgestimmt werden. Dem gegenüber steht das Bestreben, Proben nicht nur mit einem einzigen, sondern zur Absicherung der Richtigkeit der Ergebnisse jeweils mit mehreren, möglichst unterschiedlichen Verfahren zu analysieren. Sollen verschiedene Bestimmungsverfahren zur Analyse eines Konzentrates angewendet werden, so ist bei der Auswahl des Anreicherungsverfahrens und damit bei der Form der resultierenden Spurenkonzentrate oft nur ein Kompromiß möglich. Es gelingt zwar fast immer, die im Anreicherungsprozeß anfallenden Spu-

renkonzentrate aufzulösen bzw. zur Trockene einzuengen, der Analysenweg hängt jedoch auch von dem zur Targetpräparation erforderlichen zeitlichen Aufwand, von der Blindwertbelastung sowie von unvermeidbaren Spurenverlusten ab.

In diesem Zusammenhang sind vor allem die Verfahren der Spurenfällung mit organischen Chelatbildnern, die zu festen Niederschlägen führen, ein guter Kompromiß. So kann man solche Konzentrate zur Bestimmung z.B. mit röntgenspektrometrischen und emissionsspektralanalytischen Verfahren oft unmittelbar einsetzen. Für die AAS und die Plasma-Emissionsspektrometrie kann ein nahezu interferenzfreies Spurenkonzentrat durch einfaches Lösen und Zerstören der organischen Matrix in Säure erhalten werden, was vor allem auch für die nachweisstarke Bestimmung mit elektrothermischer Atomisierung wichtig ist.

5. Bestimmungsverfahren

Zur Analyse der Spurenkonzentrate standen für die Untersuchungen dieser Arbeit zwei röntgenspektrometrische Methoden (Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA) und Protonen-Induzierte-Röntgenspektrometrie (PIXE) sowie verschiedene Varianten der Atomabsorptionsspektrometrie (Flamme, Graphitrohrküvette und Hydridsystem) zur Verfügung.

Unter den verschiedenen Varianten ist die PIXE (particle induced x-ray emission)-Spektrometrie eine relativ junge

Technik, die erst 1970 analytische Anwendungen im Spurenbereich fand [62]. Ausgenutzt wird hierbei die Anregung charakteristischer Röntgenspektren durch Bestrahlen der Proben-targets mit schnellen Ionen, insbesondere mit Protonen im unteren MeV-Bereich. Zur Signalerfassung dienen überwiegend energiedispersive Halbleiter-Detektoren in Verbindung mit Vielkanalanalysatoren und rechnergestützter Auswertung. Der prinzipielle Aufbau einer PIXE-Apparatur ist in Abb. 5 wiedergegeben. Mit dieser Anordnung ist die simultane Bestimmung aller Elemente mit Ordnungszahlen $Z > 14$ möglich. Gegenüber den durch Elektronenanregung erhaltenen Röntgenemissions-Spektren besitzen die PIXE-Spektren - aufgrund der höheren Masse der anregenden Teilchen - ein wesentlich höheres Signal-zu-Bremsstrahlungs-Verhältnis, was unmittelbar zu einem besseren Nachweisvermögen führt. Ein Nachteil der üblichen PIXE-Techniken ist das starke Aufheizen der Targets elektrisch nichtleitender Proben. Gerade bei Konzentraten, die durch Ausfällen der Spuren mit organischen Reagenzien erhalten werden, führt dies schnell zur Zerstörung der Targets. Mit Hilfe der Technik des "externen Strahls" [63-66] kann dieses Problem jedoch weitgehend beseitigt werden. Nähere Einzelheiten über die allgemeinen physikalischen Grundlagen der PIXE, den apparativen Aufbau und die bisherigen Anwendungsschwerpunkte findet man in einigen Übersichtsartikeln [67,68,69] .

Empfindlichkeit und Nachweisvermögen röntgenspektrometrischer Bestimmungsverfahren hängen außer von apparativen Bedingungen in starkem Maße von der Beschaffenheit des Probenmaterials ab.

Bei Proben mit weitgehend ungestörten Analysensignalen kann ein charakteristischer Zusammenhang zwischen dem Nachweisvermögen und der Ordnungszahl der Elemente hergestellt werden [65,70]. Trotz unterschiedlicher Anregungsarten ist der Verlauf dieser Abhängigkeiten bei allen röntgenspektrometrischen Verfahren ähnlich. Insbesondere die Elemente mit Ordnungszahlen zwischen 20 und 40 (Bestimmung über K_{α} -Linien) und solchen von 65 bis 85 (Bestimmung über L_{α} -Linien) können danach relativ nachweisstark bestimmt werden. Im Nachweisvermögen für Konzentrationen liegen RFA und PIXE bei etwa gleichen Werten: Unter optimalen Bedingungen werden Nachweisgrenzen in Bereichen von $0,1 - 10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht. Vergleicht man dagegen die Mengempfindlichkeiten von PIXE und RFA in ihren gebräuchlichen Meßanordnungen, so überragt die PIXE-Analyse vor allem wegen des hier meist wesentlich geringeren Primärstrahldurchmessers.

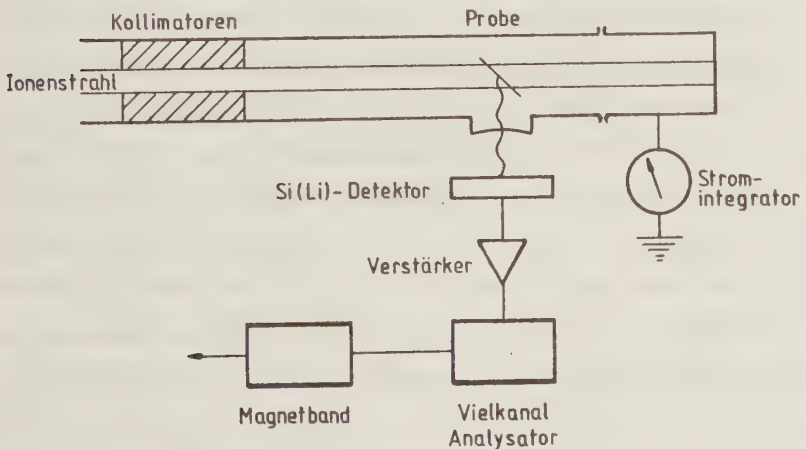


Abb. 5 Schematischer Aufbau einer PIXE-Meßanordnung

Zahlenwerte für das Nachweisvermögen von Elementen dürfen allerdings nur im Zusammenhang mit der Zusammensetzung von Probenmaterialien sowie der äußeren Beschaffenheit der Probe diskutiert werden. So können für gleiche Spurenkonzentrationen in Gegenwart unterschiedlicher Matrixkomponenten durch Absorption von Primär- und Meßstrahlung bzw. durch Sekundäranregungsprozesse stark differierende Impulsraten resultieren. Bei Stoffen, die in dicker Schicht und mit Hauptbestandteilen höherer Ordnungszahlen zu analysieren sind, nehmen Empfindlichkeit und Nachweisvermögen drastisch ab. Um Probleme dieser Art zu beseitigen, wird bei Spurenanalysen ein Anreicherungsverfahren vorgeschaltet [71-76]. Durch hohe Einwaagen im Anreicherungs-schritt gelingt auch die Bestimmung bei Proben mit ursprünglich sehr geringen Elementkonzentrationen, was vor allem in der Wasseranalyse ausgenutzt wird [77,78]. Das Target sollte dabei die Spuren in einer festen Matrix enthalten, das aus Elementen mit niedriger Ordnungszahl besteht. Die Probenschicht sollte möglichst dünn, die Probenoberfläche sehr eben sein. Wegen des bei PIXE-Analysen üblichen Strahldurchmessers von 1 - 2 mm muß die Spurenverteilung im Target äußerst homogen sein, damit man Impulsraten erhält, die für die Gesamtprobe repräsentativ sind. Auch Ungleichmäßigkeiten in der Probendicke können die Analyse verfälschen. Um Fehler dieser Art auszugleichen, dotiert man die Proben häufig mit einem Inneren Standard.

Die Vorteile der Kopplung von Anreicherungsverfahren und AAS werden durch eine große Zahl von Publikationen dokumentiert [66]. Wegen der relativ geringen Störanfälligkeit vor allem

der Flammenmethode können dabei sehr unterschiedliche Verfahren der Spurenanreicherung eingesetzt werden. Mit Störungen ist meist nur dann zu rechnen, wenn Fremdbestandteile des Spurenkonzentrats gegenüber wäßrigen Kalibrierlösungen Änderungen der Aerosolausbeute sowie der Flammeneigenschaften verursachen. Ebenso ist darauf zu achten, daß durch die Anreicherung keine Bestandteile in die Probe gelangen, die sich auf die Atomisierung der Elementspuren auswirken. Bei Anwendung der Injektionsmethode [79,80] wird der Nachteil der Flammen-AAS als probenverbrauchende Sequenzmethode deutlich verringert.

Störungen, die vor allem bei den Ofenmethoden der AAS auftreten, sind unkompensierbar hohe oder strukturierte Untergrundsignale. Spurenkonzentrate sollten deshalb möglichst frei von Salzballast und von organischen Begleitstoffen sein. Dies ist auch deshalb wichtig, weil durch solche Komponenten neben dem hohen Untergrund auch eine starke Signaldepression verursacht werden kann. Um die Lebensdauer des Graphitrohres nicht zu beeinträchtigen, sollten die Spurenkonzentrate keine aggressiven Säuren in höherer Konzentration enthalten.

Für die Empfindlichkeit der Hydridtechnik spielt unter anderem die Wertigkeit des zu bestimmenden Elementes eine große Rolle. Die Elementspuren müssen deshalb bereits im Anreicherungsprozeß in Wertigkeitsstufen überführt werden, bei denen eine Bestimmung mit der höchst möglichen Empfindlichkeit gelingt. Komponenten, welche die Hydridbildung der Elementspu-

ren erschweren oder sogar verhindern, dürfen durch die Anreicherung nicht ins Spurenkonzentrat gelangen. Daneben muß vermieden werden, daß größere Anteile von Matrixelementen, die ebenfalls Hydride bilden, im Spurenkonzentrat vorhanden sind. Andernfalls kommt es zu Konkurrenzreaktionen mit den interessierenden Elementspuren, die zu starken Empfindlichkeitseinbußen führen.

6. Experimentelle Voruntersuchungen

6.1. Gesichtspunkte zur Probenpräparation

Ein Nachteil von Verbundverfahren ist die Erhöhung der Blindwertbelastung durch jeden zusätzlichen Verfahrensschritt. Laborluft, Arbeitsplatz, Geräte und Chemikalien sind die wichtigsten Kontaminationsquellen.

Um Verunreinigungen durch die Laborluft weitgehend auszuschließen, wurde so weit als möglich in abgedeckten Gefäßen gearbeitet. Die vom Arbeitsplatz ausgehende Blindwertbelastung konnte durch Verkleiden oder durch den völligen Ersatz von Metallteilen durch Kunststoffe erheblich gesenkt werden.

Alle Gefäßmaterialien wurden nach Reinheit und Reinigungsmöglichkeit ausgewählt. Glas- und Teflongeräte wurden z.B. vor jedem Gebrauch 45 bis 60 min in einer konzentrierten Säuremischung (HNO_3/HCl ; 1:1) und anschließend die gleiche Zeit in Wasser ausgekocht.

Das zum Reinigen und als Lösungsmittel benötigte Wasser wurde nach Passieren einer Ionenaustauscherkolonne zweistufig

in Quarzgefäßen destilliert (Bi 18 T, Heraeus, Hanau). Alle Chemikalien wurden in mindestens "analysenreiner" Qualität eingesetzt und, wenn nötig, vor dem Gebrauch weiter aufgereinigt. Die zum Lösen der Proben sowie zur pH-Einstellung notwendigen Säuren (65%ige HNO_3 , 23%ige HCl , 40%ige H_2F_2) wurden einer "sub-boiling-destillation" unterworfen [81] (Abb. 6): Ausgehend von p.a.-Qualitäten wurden HNO_3 und HCl dazu in einer Quarzapparatur (Heraeus, Hanau), H_2F_2 in einem entsprechenden Destillationsgerät aus PTFE (Berghof, Tübingen) aufgereinigt; HClO_4 (70%ig) wurde in handelsüblicher Qualität "suprapur" (Merck, Darmstadt) eingesetzt. Um Verunreinigungen beim Verdünnen zu vermeiden, wurden alle Chemikalien in möglichst konzentrierter Form benutzt. Die Aufreinigung wurde jeweils kurz vor dem Verbrauch durchgeführt.

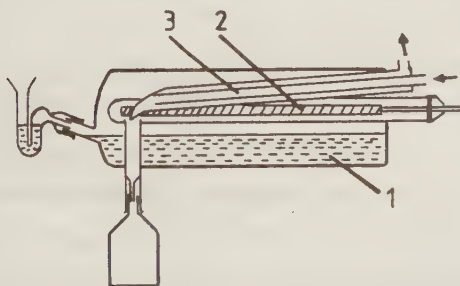


Abb. 6

Apparatur zur Reinigung von Säuren nach der Methode der "sub-boiling-destillation" (1. zu destillierende Säure; 2. Heizstrahler; 3. Kühlfinger)

Als erfolgversprechende Anreicherungstechnik wurde die Kollektorfällung der Elementspuren mit folgendem allgemeinen Verfahrensgang ausgewählt: Zur Probenlösung wird ein Kollektorelement und - nach Einstellen des optimalen pH-Wertes - das Fällungsreagenz gegeben, mit dem der Kollektor und möglichst viele der interessierenden Elementspuren, nicht aber die Matrix, in schwerlösliche Verbindungen überführt werden. Nach Ablauf einer die Filtrierbarkeit des Niederschlages verbessernden Koagulationszeit werden Kollektor und Spurenverbindungen mit Hilfe einer zerlegbaren Hahn'schen Nutsche über ein Membranfilter abgetrennt [72]. Wird ein röntgenspektrometrisches Bestimmungsverfahren für die Analyse eingesetzt, so dürfen innerhalb jeder Probenserie nur Nutschen mit identischen Eigenschaften verwendet werden: Durch Unterschiede in der Struktur der Niederschlagsschicht kommt es sonst zu beträchtlichen Meßwertstreuungen. Um ein mechanisch stabiles Target zu erhalten, werden Filter und Niederschlag mit einem geeigneten Klebstoff auf einen Träger fixiert. Zur Bestimmung durch AAS wird der Kollektor dagegen in Säure gelöst. Da der aus einem dünnen Belag bestehende Niederschlag meist sehr fest am Filter anhaftet, ein vollständiges Abschaben also nicht möglich ist, muß auch das Filter vollständig in Säure löslich sein. Die Eignung verschiedener Filter- und Trägermaterialien sowie von Klebstoffen wurde dazu in Vorversuchen getestet. Tab. 4 enthält die Ergebnisse der Filteruntersuchungen.

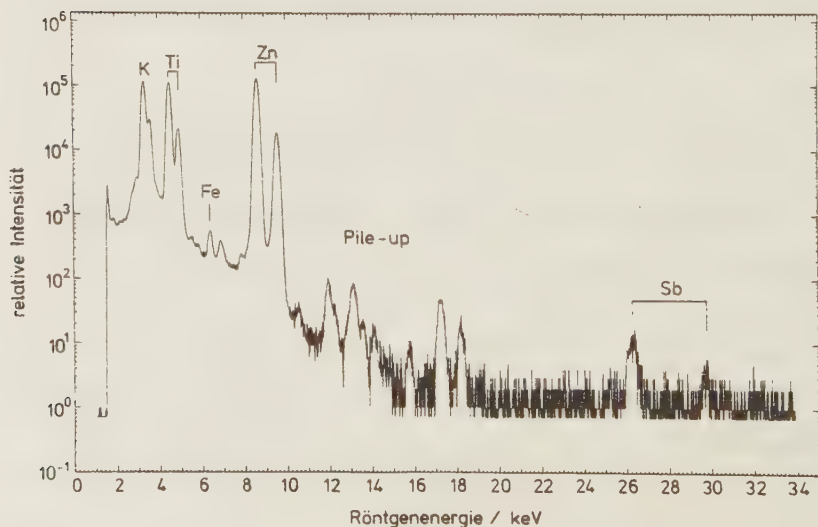
Filtermaterial	Hersteller	Gehalt an Verunreinigungen			Filtrations- eigenschaften
		hoch	mittel	niedrig	
Glasfaser	Schleicher & Schüll, Dassel	K;Ca; Ba;Zn; Sr	Fe	P	gut
Teflon	Schleicher & Schüll, Dassel	-	Ca;I; Sr	Fe	sehr schlecht
regenerierte Cellulose	Sartorius, Göttingen	Ca	Fe	Zn	mittel
Cellulose- nitrat	Schleicher & Schüll, Dassel	-	Ca	Fe;Cu;Zn	gut
Cellulose- nitrat	Sartorius, Göttingen	-	Ca;Zn	Fe;Cu	gut
Cellulose- acetat	Sartorius, Göttingen	-	-	-	gut
Cellulose- acetat/nitrat (Mischester)	Schleicher & Schüll, Dassel	-	Ca;Cr	Fe;Zn	gut
Polyamid	Sartorius, Göttingen	-	-	-	gut
Polycarbonat	Nuclepore, Tübingen	-	-	Cr;Fe;Br	gut

Tab. 4 Filtrationseigenschaften und Verunreinigungen von Filtermaterialien

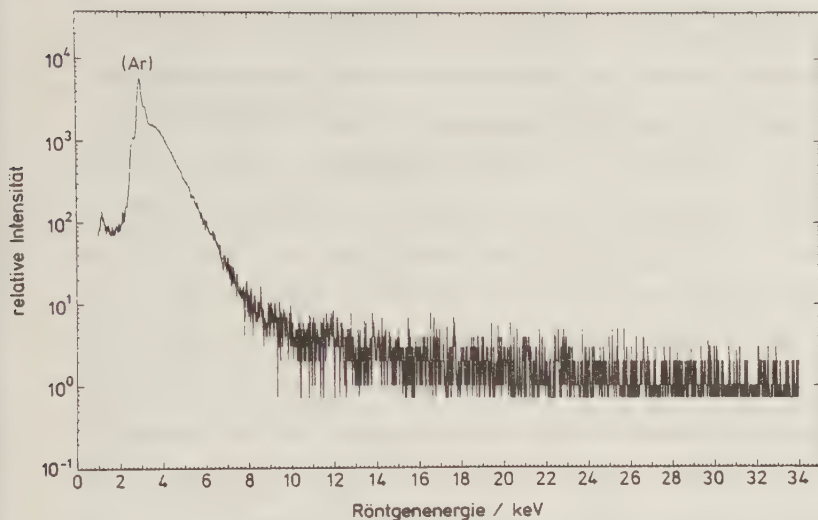
Zur Beurteilung der enthaltenen Verunreinigungen wurden die PIXE-Spektren der Filter ausgewertet; die Elementgehalte wurden anhand der Signalhöhen nach 3 Klassen geordnet. Zusätzlich wurde die Säurelöslichkeit der Filter überprüft. Unter den blindwertarmen Materialien erwiesen sich vor allem die Cellulosenitrat- bzw. -acetatfilter als brauchbar; die ebenfalls sehr sauberen Polyamidfilter sind dagegen nicht völlig rückstandsfrei zu lösen. Polycarbonatfilter schieden wegen des relativ hohen Preises aus. Bei den folgenden Untersuchungen

gen wurden deshalb überwiegend Cellulosenitrat- (Schleicher & Schüll) oder -acetatfilter verwendet; lediglich für röntgenspektrometrische Untersuchungen wurden auch Polyamidfilter eingesetzt. Zur zügigen und quantitativen Abtrennung der Spuren sind Porengrößen zwischen 0,8 und 3 μm geeignet. Als Filterdurchmesser wurden im Hinblick auf die röntgenspektrometrische Spurenbestimmung 25 mm gewählt.

Als Trägermaterial für Filter und Niederschlag wurde Plexiglas (27 x 27 x 1 mm; Röhm, Darmstadt) verwendet. Die Oberfläche wurde vor Gebrauch intensiv mit Salzsäure sowie Methanol gereinigt. Ein Vergleich der PIXE-Spektren von Plexiglas und Mineralglas zeigt die hohe Reinheit des organischen Trägermaterials (Abb. 7). Im Träger enthaltene Verunreinigungen stören die Spurenbestimmung, da der anregende Primärstrahl der PIXE-Spektrometrie Filter und Niederschlag durchdringt.



a)



b)

Abb. 7 PIXE-Spektren der untersuchten Trägermaterialien
a) Objektträger aus Mineralglas; b) Plexiglas

Für die Fixierung von Filter und Niederschlag auf dem Träger wurden zahlreiche Klebstoffe auf Reinheit und Löseverhalten hin überprüft. Dazu sind im wesentlichen zwei Typen von Niederschlägen zu unterscheiden: Je nach Art und Dicke haften manche Schichten so fest auf dem Filter, daß bereits eine Fixierung des Filterrandes auf dem Träger ausreicht. Voluminöse Niederschläge neigen jedoch dazu, beim Trocknen zu reißen und sich vom Filter abzuheben. Um dies zu verhindern, müssen Filter und Belag vollständig mit einer dünnen Klebeschicht überzogen oder mit dem Klebstoff getränkt werden. Um die Absorption von Röntgenstrahlung möglichst gering zu halten, muß der Kleber in hoher Verdünnung aufgetragen werden. Das Verdünnungsmittel soll dabei den Klebstoff gut lösen, Niederschlag und Filter aber nicht merklich angreifen. Da für

die Ausfällung der Spuren überwiegend chelatbildende organische Gruppenreagenzien eingesetzt werden, sind organische Lösungsmittel für die Verdünnung der zum Imprägnieren benutzten Klebstoffe fast durchweg ungeeignet, da sie zugleich auch den Spurenbelag angreifen würden. Das bedeutet jedoch, daß nur solche Klebstoffe zum Überziehen von Filter und Belag benutzt werden können, die in Wasser gut löslich sind. Auch bei der Randfixierung darf der Klebstoff nur sehr dünn aufgetragen werden. Zu große Klebstoffmengen führen zu geneigten und unreproduzierbaren Meßpositionen der Probestartgets. Um Meßwertschwankungen dieser Art zu vermeiden, wurde für RFA-Messungen eine Target-Halterung verwendet, die die Probe nur an den äußersten, nicht mit Klebstoff bedeckten Rändern trägt.

Tab. 5 gibt die Blindwertbelastung der untersuchten Klebstoffe sowie das zur Verdünnung benutzte Lösungsmittel an. Die Verunreinigungen wurden auch hier aus den Signalen der PIXE-Spektren abgeschätzt. Die Mehrzahl der angegebenen Klebstoffe sind handelsüblich, einige wurden vom Hersteller als Muster zur Verfügung gestellt. Bei Randfixierung ist vor allem "Technicoll V" in unverdünnter Form geeignet. Zum Überziehen organischer Niederschläge hat sich der Kleber "PVP K 84" in wäßriger Lösung bewährt.

Kleber	Hersteller	Gehalt an Verunreinigungen		
		hoch	mittel	niedrig
1. löslich in Wasser				
Ponal	Henkel, Düsseldorf	Ca	Sr;Fe	Zn
coll express	Fismar, Bühl	-	Ca;Cl;Zn	Cr;Fe;Cu
Pritt- alles-klebe-creme	Henkel, Düsseldorf	K;Ca; Zn	Fe	-
GUMMI	Geha, Hannover	Ca;K	Sr;Al;S; Zn	-
2. löslich in Aceton				
Bostik fest	Bostik, Oberursel	Zn	Ca;Fe	-
UHU-Alleskleber	Fismar, Bühl	-	Fe;Cu,Zn	Br
UHU-hart	Fismar, Bühl	Zn	Ca;Fe	-
Elephantenkleber		-	Ca;Fe;Zn	Mn
UHU-extra	Fismar, Bühl	Cl	Zn	Fe
Technicol V	Beiersdorf, Hamburg	-	Ca	-
Flinke Flasche	Fismar, Bühl	-	-	Zn;Fe
Mowolith 30 (nicht im Handel)	Henkel, Düsseldorf	-	Ca;Fe	Cu;Zn
3. Löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol				
Kontakt 2000	Fismar, Bühl	Cl;Zn; Fe	Ca	Ti
Kölvulfix	Kümmerling, Pfungstadt	Cl;Zn	K;Ca;Cr; Fe	-
Pattex	Henkel, Düsseldorf	Cl;Zn; Br	Ca;Fe	-
Pattex compact	Henkel, Düsseldorf	Cl;Zn	Ca;Fe	-
4. löslich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und Methanol				
PVP K 84 (nicht im Handel)	Henkel, Düsseldorf	-	-	Cl;Br

Tab. 5 Verunreinigungen von Klebstoffen

6.2. Spurenpalette

Aus der Problemstellung dieser Arbeit geht hervor, daß für die Reinheitskontrolle optischer Gläser zahlreiche Elemente aus einer Lösung heraus anzureichern sind. Dementsprechend wurde der Umfang der Elementpalette für die Voruntersuchungen zunächst sehr groß gewählt. Aufgenommen wurden folgende 18 Elementspuren:

Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Sn, Tl, Zn.

In dieser Palette sind sowohl diejenigen Elemente enthalten, die eine Glasfärbung hervorrufen, als auch solche, die aufgrund des Herstellungsprozesses (z.B. Edelmetalle aus der Platin-Schmelzwanne) von Bedeutung sind. Einzelne der aufgeführten Elemente finden zur Zeit zwar noch kein Interesse in der Glasanalyse; bei der fortschreitenden Erweiterung der Einsatzgebiete von Spezialgläsern kann sich dies jedoch ändern.

Zur Dotierung der Proben dienten Mischlösungen mit definierten Elementgehalten, die zu jeder Versuchsreihe aus konzentrierten Stammlösungen der Einzelelemente angesetzt wurden. Zur Herstellung der Stammlösungen wurden reine Metalle oder Verbindungen nach folgenden Angaben gelöst:

Bi, Cd, Co, Cu, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Zn: $20 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ in etwa 1N HNO₃
(Metall gelöst in HNO₃)

Ag:	5 mg·ml ⁻¹	in 1N HNO ₃	(AgNO ₃ -Fixanal, Riedel de Haën, Seelze)
Cr:	20 mg·ml ⁻¹	in 1N HNO ₃	(Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O)
Pd:	10 mg·ml ⁻¹	in 1N HNO ₃	(Metall gelöst in HNO ₃ /HCl)
Tl:	20 mg·ml ⁻¹	in 1N HNO ₃	(TlNO ₃)
Au:	10 mg·ml ⁻¹	in 2N HCl	(H(AuCl ₄) · 4H ₂ O)
Fe:	20 mg·ml ⁻¹	in 1N HCl	(Metall gelöst in HCl)
Pt:	2 mg·ml ⁻¹	in 6N HCl	(NH ₄ PtCl ₆)
Sn:	20 mg·ml ⁻¹	in 2N HCl	(SnCl ₂ · 2H ₂ O)
V :	5 mg·ml ⁻¹	in 1N HCl	(NH ₄ VO ₃)

Die Stammlösungen wurden zu 2 getrennten Mischlösungen verdünnt: Eine Lösung enthielt jeweils die Elemente aus chloridhaltigen, die andere diejenigen aus nicht-chloridhaltigen Stammlösungen. Damit konnte verhindert werden, daß die schwerlöslichen Chloride einiger Elemente in der Spurenmischung ausfallen. Die Konzentration der Mischlösungen wurde den Versuchen angepaßt; sie wird im folgenden jeweils angegeben.

6.3. Anreicherungsverfahren

Wie durch die große Zahl der in der Literatur [57,58] beschriebenen Arbeiten angezeigt wird, gehört die Kollektorfällung unter Verwenden chelatbildender Gruppenreagenzien zu den wichtigen Verfahren der Multi-Elementanreicherung. Das Anwendungsfeld solcher Verfahren wird im wesentlichen durch die Eigenschaften des Gruppenreagenzes festgelegt: Die Stabilitätsfolge der Chelate bestimmt z.B. darüber, welche Elemente ohne Störungen durch Matrixbestandteile komplexiert werden können; die Löslichkeit der Komplexverbin-

dungen entscheidet, ob die Spuren auf Reagenzzusatz in Lösung bleiben oder ausfallen bzw. vom Kollektor mitgerissen werden. Durch Variation des pH-Wertes, durch Zusatz von Maskierungsmitteln oder durch Austauschen des Kollektorelements kann die Selektivität in gewissem Umfang verändert und damit die Anwendungspalette [83] in einer gewünschten Richtung erweitert werden.

6.3.1. Fällungsreagenz

Zu den für die Multi-Elementanreicherung allgemein wohl am besten geeigneten Reagenzien gehören die unterschiedlich disubstituierten Dithiocarbamate [82,84] (Abb. 8). In früheren Untersuchungen konnte dies speziell auch für die Spurenanalyse von Gläsern nachgewiesen werden [85] .

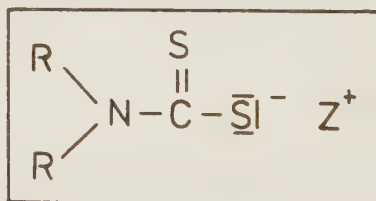


Abb. 8 Allgemeine Formel für disubstituierte Dithiocarbamate

Mehr als 30 Metallkationen reagieren mit den S-Atomen der Dithiocarbamidatgruppe zu schwerlöslichen 4-Ring-Chelaten, die zumeist der Formel $\text{Me}^{n+}(\text{DTC})_n$ entsprechen [83,84,86-89].

Eine zusätzliche Stabilisierung der Komplexe unter Beanspruchung auch des Stickstoffs als Elektronendonator ist aber nicht auszuschließen. Die Art der Substituenten beeinflusst vor allem die Stabilität der Chelate sowie die Hydrolyseempfindlichkeit der Chelatbildner, weniger jedoch die Selektivität der Komplexbildung.

Für die Untersuchungen standen 3 Dithiocarbamidat-Typen zur Verfügung (Merck, Darmstadt), Natrium-diethyldithiocarbamidat (NaDDTC), Ammonium-pyrrolidindithiocarbamidat (APDTC) und Hexamethylenammonium-hexamethyldithiocarbamidat (HMA-HMDTC) (Abb.9).

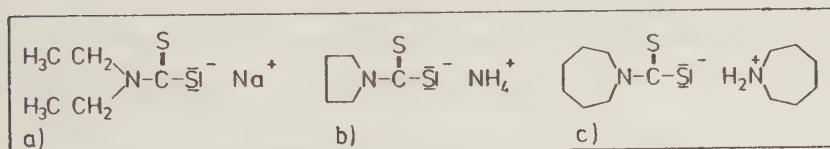


Abb. 9 a) NaDDTC, b) APDTC, c) HMA-HMDTC

Stark unterschiedlich sind diese Verbindungen vor allem hinsichtlich ihrer Stabilität sowie die ihrer Chelate in saurer Lösung (Abb. 10). Dies ist wichtig, wenn man berücksichtigt, daß die Acidität der aus Glasaufschlüssen resultierenden Probelösungen meist relativ hoch ist, und daß der Einsatz von Reagenzien zur Neutralisation eine zusätzliche Blindwertbelastung bedeutet. Am schnellsten unter den genannten Verbindungen zersetzt sich NaDDTC in saurer Lösung. Zerset-

zungsprodukte sind CS₂ und Diethylamin. BODE [90] gibt eine Halbwertszeit von nur 0,3 s in Lösungen von pH 2 an, während sie bei pH 8 noch 3,5 Tage beträgt. Wesentlich säurestabiler ist APDTC, mit dem viele Elemente noch in 1N HCl quantitativ angereichert werden können [91]. Der Hexamethylenring ist schließlich so "voluminös", daß die Protonierung des Stickstoffes als erste Stufe der Molekülspaltung durch sterische Hinderung erheblich erschwert ist. Dadurch besitzt HMA-HMDTC eine außergewöhnlich gute Säurestabilität: BUSEV et. al. [92] erzielten durch Extraktion der Chelate für zahlreiche Elemente in bis zu 8N H₂SO₄ noch eine quantitative Anreicherung.

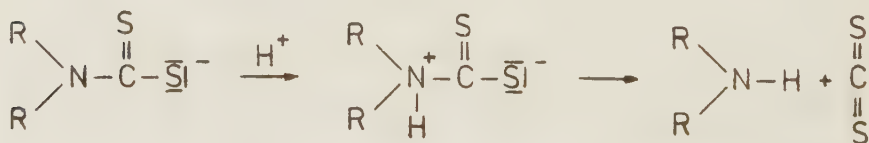


Abb. 10 Schema der Zersetzung von Dithiocarbamidaten

Entsprechend der Größe ihrer hydrophoben Substituenten ist auch die Löslichkeit der Dithiocarbamidatsalze in Wasser sehr unterschiedlich: Bei NaDDTC und APDTC ist sie noch so hoch, daß selbst 5%ige klare Lösungen erhalten werden können. 1%ige HMA-HMDTC-Lösungen sind dagegen bereits leicht getrübt und müssen vor ihrer Verwendung filtriert werden. Wegen der begrenzten Beständigkeit empfiehlt es sich, alle Dithiocarbamidatlösungen vor Beginn jeder Meßreihe frisch anzusetzen.

Da die handelsüblichen Reagenzien in ihrer Reinheit zur Anwendung in der extremen Spurenanalyse meist noch nicht geeignet sind, ist eine einfache und wirkungsvolle Aufreinigungstechnik erforderlich. Allein die Membranfiltration frisch bereiteter Lösungen reicht dazu nicht aus: Bei einer mit je 1 µg der untersuchten Spuren zu 1 g Reagenz dotierten HMA-HMDTC-Lösung ($150 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) konnten auf diese Weise nur zwischen 40 und 80 % der Spurengehalte aus der Lösung abgetrennt werden. Eine sehr viel bessere Aufreinigung bewirkt die Filtration über Aktivkohle (siehe auch Kap. 6.3.2.). Versuche zeigten, daß mit dieser Methode bis auf geringe Blindwerte (Zn, Cr, Ag) die Signale der dotierten Elemente eliminiert werden. Bei allen weiteren Untersuchungen dieser Arbeit wurde die frisch bereitete Dithiocarbamidatlösung deshalb jeweils vor dem Einsatz mit 50 mg feinpulvriger Aktivkohle (Merck z.A.) versetzt, etwa 20 bis 30 Minuten gerührt und dann filtriert.

6.3.2. Kollektoren

Bei Lösungen mit sehr geringen Spurengehalten erhält man auf Zusatz eines Fällungsmittels keinen filtrierbaren Niederschlag; es entstehen vielmehr Kolloide, zu deren Abtrennung ein Kollektor ("Spurenfänger") erforderlich ist.

Neben anderen Adsorbentien [93] ist vor allem Aktivkohle als Kollektor geeignet [94-98] (siehe auch Kap. 6.3.1.). Zur Spurenanreicherung wird die mit dem Komplexbildner versetzte Probelösung durch eine Schicht aus wenigen Milligramm Aktiv-

kohle filtriert. Mit NaDDTC als Komplexbildner lassen sich z.B. aus wäßriger Lösung bei pH 6 - 7 für die meisten der aufgeführten Elemente Anreicherungsausbeuten > 90 % erzielen; lediglich für Au, Cr, Mn, Pt und Sn sind die Ausbeuten unbefriedigend.

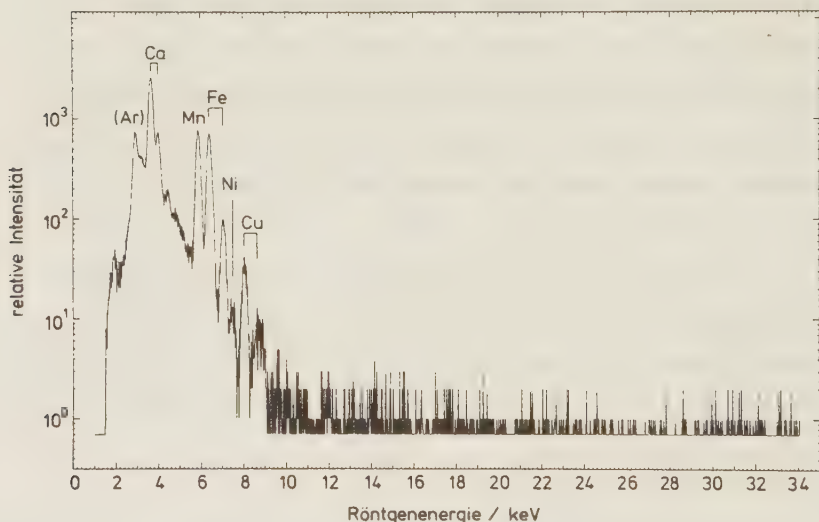


Abb. 11 a PIXE-Spektrum handelsüblicher Aktivkohle

Von Nachteil bei allen handelsüblichen Aktivkohlesorten sind allerdings die für eine nachweisstarke Spurenbestimmung viel zu hohen Eigengehalte an Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb und Zn. Das PIXE-Spektrum des reinsten im Handel erhältlichen Materials (Merck, Darmstadt, Art.-Nr. 2186) belegt dies deutlich (Abb. 11 a). Nach dem Zerstören der aktiven Oberfläche mit konzentrierter Salpetersäure wurden die in Tab. 6 a aufgeführten Spurengehalte gemessen. Die Werte stimmen gut mit den

von JACKWERTH [94] angegebenen Ergebnissen für die Eigengehalte nach vollständigem Aufschluß der Kohle überein.

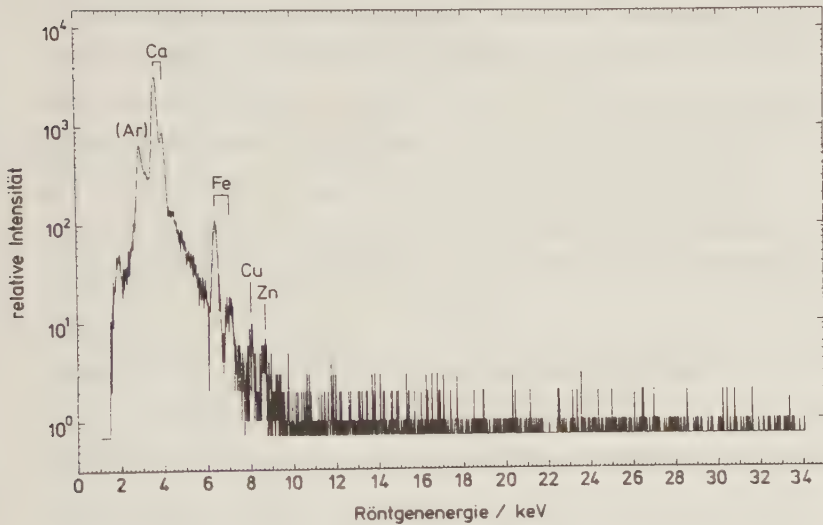


Abb. 11 b PIXE-Spektrum einer aus reinen Ausgangskomponenten hergestellten Aktivkohle

Durch Aufreinigung mit H_2F_2 und HCl nach einem Verfahren von VANDERBORGH und VAN GRIEKEN [99] wird zwar eine gewisse Reduzierung der Eigengehalte erzielt, die verbleibenden Blindwerte sind aber noch zu hoch (Tab. 6b). Auch eine aus sehr reinen Ausgangskomponenten im Laboransatz hergestellte Kohle besaß bei einigen Elementen einen noch merklichen Eigengehalt an Verunreinigungen (Tab. 6c, Abb. 11 b).

Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Elemente						
	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Tl	Zn
a) handelsübliche A-Kohle (Merck, Darmstadt)	10	24	200	160	24	20	8
b) aufgereinigte A-Kohle [99]	-	-	26	28	18	30	8
c) speziell herge- stellte A-Kohle	-	5	22	-	-	-	8

Tab. 6 Spurenverunreinigung in der Oberfläche verschiede-
ner Aktivkohlesorten

Wegen der insgesamt unbefriedigend hohen Blindwertbelastung durch Aktivkohle wurde versucht, als Kollektor chemisch ausgefällte Niederschläge einzusetzen [72,100,101]. Spurenfänger dieser Art müssen neben Reinheit und hohem Anreicherungsvermögen einige weitere Voraussetzungen erfüllen: Das als neue Matrix ins Spurenkonzentrat gelangende Kollektorelement darf die nachfolgende Spurenbestimmung nicht stören. Sofern in Einzelfällen durch die Matrix verursachte Störsignale unvermeidbar sind, sollten sie durch Kompensieren bzw. Kalibrieren am Analysenergebnis korrigiert werden können. Der Kollektorniederschlag sollte schließlich gut filtrierbar sein und das Filter mit gleichmäßiger Schicht bedecken (siehe Kap. 5).

Einen besonderen Vorteil liefern Kollektorniederschläge im Verbund mit der röntgenspektrometrischen Spurenbestimmung. Hier kann das Kollektorelement gleichzeitig als Innerer Stan-

dard benutzt werden, um die meist unvermeidbaren Unterschiede in der Schichtdicke innerhalb eines Targets sowie zwischen verschiedenen Targets einer Probenserie zu korrigieren. Es sollte dazu so ausgewählt werden, daß seine Signale trotz des vergleichsweise hohen Gehaltes möglichst wenig im Röntgenspektrum der angereicherten Elemente stören. Für die PIXE-Spektrometrie als Simultanmethode ist zu berücksichtigen, daß die Zählratenbelastung der Meßelektronik durch die Röntgenemission des Kollektorelementes nicht zu groß wird. Außerdem sollten die Nachweislinien der interessierenden Spuren möglichst wenig durch Haupt- oder "pile up"-Linien des Kollektors beeinträchtigt werden. Um die für Matrixsignale offenen "Spektralfenster" aufzuzeigen, sind in der Tab. 7 die Energiebereiche angegeben, in denen die Nachweislinien der untersuchten Elemente liegen:

Ordnungszahl	Nachweislinie	Energiebereich
23 - 30 (V bis Zn)	K_{α}	5 - 9 keV
46 - 50 (Pd bis Sn)	K_{α}	21 - 26 keV
78 - 83 (Pt bis Bi)	L_{β}	11 - 13 keV

Tab. 7 Energetische Lage der Nachweislinien untersuchter Elemente

Wie aus dieser Aufstellung zu entnehmen ist, sind aus der Sicht der röntgenspektrometrischen Bestimmung vor allem Kollektorelemente mit Ordnungszahlen zwischen 40 und 45 sowie um 50 geeignet. Die L-Strahlung solcher Elemente liegt bei

Röntgenenergien $< 4 \text{ keV}$ und kann leicht mit Hilfe von Absorbern unterdrückt werden, ohne daß die Bestimmung der interessierenden Spuren gestört wird. Gleichzeitig ist die K-Strahlung intensiv genug, um genügend hohe Zählraten für den Inneren Standard zu liefern. Berücksichtigt man, daß die röntgenspektrometrisch günstigen Kollektorelemente stabile und filtrierbare Carbamidatkomplexe bilden müssen, so bieten sich vor allem Molybdän und Indium als brauchbar an. Elemente mit höheren Ordnungszahlen sind nicht mehr geeignet, da deren L-Spektren die K-Linien von Elementen mit Ordnungszahlen zwischen 23 - 30 stören. Kollektoren aus einem Bereich geringerer Ordnungszahlen zu wählen, wäre wegen der zu erwartenden sehr hohen Zählraten ebenfalls ungünstig, da die dann notwendigen starken Absorber das Nachweisvermögen für benachbarte Elemente erheblich verschlechtern würden. Allein Titan ($Z=22$), als leichtestes der stabile Dithiocarbamidatkomplexe bildenden Elemente, kommt neben Mo und In als Kollektor in Frage: Ti-K-Strahlung kann durch geeignete Absorber ausreichend weit abgeschwächt werden, ohne daß die Bestimmung der benachbarten Elemente - wenn man von der des Vanadins absieht - wesentlich beeinträchtigt wird.

Um die analytische Leistungsfähigkeit der Kollektorelemente Ti, Mo und In vergleichend beurteilen zu können, wurden Fällungen aus matrixfreien, aber mit einer bestimmten Spurenmenge dotierten Lösungen unter Variation der Fällungsbedingungen durchgeführt. Die erzielten Anreicherungsausbeuten wurden mit Hilfe der Flammen-AAS bestimmt. Die entsprechenden Meßparameter, die für alle Elemente optimiert wurden, sind

in Tab. 40 im Anhang aufgeführt. Untersucht wurden auch die Einflüsse der jeweiligen Kollektorelemente auf die Spurensignale bei den verschiedenen Bestimmungsverfahren. Die PIXE-Analyse der Spurenkonzentrate wurde dabei am "externen Strahl" des Dynamitron-Tandem-Beschleunigers der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Die Meßbedingungen können der Tab. 43 im Anhang entnommen werden. Nach der Optimierung der jeweiligen Anreicherungsbedingungen wurden für diese Methode auch die Standardabweichung sowie die Nachweisgrenzen ermittelt. Vergleichende Messungen mit der Röntgenfluoreszenzspektrometrie wurden unter den in Tab. 44 beschriebenen Bedingungen durchgeführt.

6.3.2.1. Titan als Kollektorelement

Titan bildet mit Dithiocarbamidaten gelbe Komplexverbindungen "Ti-DTC" von unbekannter Struktur [84]. Vorversuche zeigten, daß die Reaktion nur in den engen pH-Wertgrenzen zwischen pH 1,5 und 3,5 abläuft, was die Aussage von ROONEY [102] bestätigt. Die engen Grenzen im Bereich einer relativ hohen Acidität der Lösung erklären auch, warum GLEU und SCHWAB [86] sowie BODE [88] die Bildung von Titan-Dithiocarbamidat-Verbindungen verneinen: In beiden Arbeiten wurde die Komplexbildung ausschließlich bei pH-Werten > 4 untersucht.

In Lösungen mit einer für die Ti-DTC-Fällung erforderlichen hohen Acidität ist das hydrolyseempfindliche Na-DDTC als Chelatbildner allerdings nicht geeignet. Brauchbar sind die wesentlich beständigeren Verbindungen APDTC und HMA-HMDTC,

die in ihren Werten ähnliche Anreicherungsausbeuten für Kollektorelement sowie Spuren liefern. Von diesen wurde HMA-HMDTC als Reagenz gewählt. Der Kollektor wurde auf 1 mg Ti begrenzt; größere Titanmengen bilden mit HMA-HMDTC einen voluminösen Niederschlag, der nur schlecht auf dem Filter haftet.

Für die praktische Anwendung des Anreicherungsverfahrens ist von Bedeutung, daß die Filtrierbarkeit des Kollektorniederschlages an noch engere pH-Grenzen gebunden ist als die eigentliche Komplexreaktion: Im Bereich von pH 1,5 bis etwa pH 2 wird der gelbe Ti-DTC-Komplex zwar gebildet, bei der Abtrennung laufen jedoch Teile des Chelates durch das Filter. Erst bei Fällungs-pH-Werten oberhalb von etwa pH 2,5 erhält man ein klares Filtrat. Oberhalb von pH 3 ist die Fällung bereits wieder unvollständig. Neben den für eine quantitative Abtrennung engen pH-Grenzen spielen als zusätzliche Parameter die Temperatur der Lösung und die für eine Koagulation des Niederschlages erforderliche Standzeit der Suspension eine Rolle. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, empfiehlt es sich daher, Temperatur und Standzeit streng konstant zu halten (Thermostatisierung auf 20°C; Standzeit der Suspension: 10 min). Abb. 12 gibt den unter diesen Bedingungen noch verfügbaren pH-Bereich an: Unter Berücksichtigung aller Einflüsse auf Komplexbildung und Filtrierbarkeit liegt der optimale Wert bei pH 2,7.

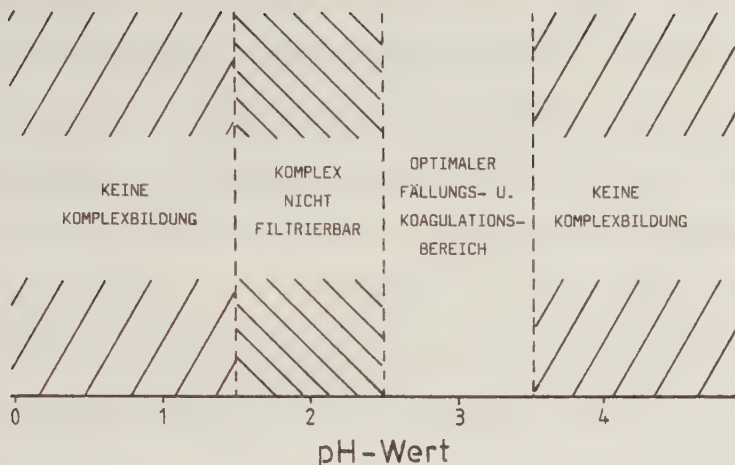


Abb. 12 pH-Grenzen bei Fällung und Abtrennung des Ti-DTC-Kollektors

Der Begriff "Fällungs-pH-Wert" bedarf einer Erläuterung: Die im Text aufgeführten Werte beziehen sich jeweils auf die Acidität der Probelösung vor Zugabe des Fällungsmittels. Da in ungepufferten Systemen gearbeitet wurde, bewirkt die unvermeidbare Hydrolyse der Dithiocarbamidate sofort nach der Reagenzzugabe einen Anstieg des pH-Wertes, was im pH-Grenzbereich der Komplexbildung zu einer nur unvollständigen Ausfällung des Kollektorelementes führen kann. Bei der Diskussion der pH-Abhängigkeit der Komplexbildung muß diese "Verfälschung" der Ausgangswerte deshalb berücksichtigt werden.

Für die Spurenfällung mit Titan-(IV) als Kollektorelement wurde folgender Verfahrensweg gewählt:

Der Probenlösung wird 1 mg Titan-(IV) zugesetzt (100 µl TiCl_4 -

Fixanal-Lösung mit $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Ti). Die Lösung wird im Wasserbad auf 20°C thermostatisiert und mit verdünnter HNO_3 bzw. NH_4OH auf pH 2,7 eingestellt. Die Fällung erfolgt mit 10 ml 2%iger HMA-HMDTC-Lösung, wobei die Probenlösung nach der Reagenzzugabe noch einmal intensiv gerührt wird. Dabei steigt der pH-Wert auf etwa 3,5 an. Nach 10 min Koagulationszeit (ohne Rühren) wird der Niederschlag durch Membranfiltration (Cellulosenitratfilter, $3 \mu\text{m}$ Porenweite) aus der Lösung abgetrennt. Bei 200 ml Lösung beträgt die Filtrationszeit etwa 5 min. Für die Spurenbestimmung mit röntgenspektrometrischen Meßverfahren wird der Niederschlag mit $500 \mu\text{l}$ wäßriger Kleberlösung (PVP K 84, $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) getränkt und anschließend mit konzentrierter Technicoll-V-Lösung auf einem Plexiglas-träger fixiert.

Um ein für die AAS-Analyse geeignetes Spurenkonzentrat zu erhalten, müssen Niederschlag und Filter durch zweimaliges Abrauchen bis fast zur Trockene mit jeweils 2 ml 65%iger HNO_3 zerstört werden. Es bildet sich ein weißer Rückstand, der mit 10%iger HNO_3 aufgenommen und in ein 2-ml-Meßkölbchen überführt wird. Dabei löst sich der Rückstand meist nur sehr langsam und zu unreproduzierbaren Anteilen auf; häufig verbleibt ein geringer ungelöster Rest. Löseversuche mit HCl oder H_2SO_4 erbrachten keine Verbesserung. Die relativ geringen Titankonzentrationen in der überstehenden Lösung lassen vermuten, daß es sich bei dem Rückstand um eine Titan-Verbindung - möglicherweise Ti-Oxidhydrat - handelt: Bei Proben mit größeren Rückstandsmengen wurden in der Lösung Titangehalte zwischen $120 - 330 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ermittelt, was Wie-

derfindungsraten für das Kollektorelement von 24 bis 66 % entspricht. Bei klargelösten Proben wurden dagegen 450 bis 480 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Wiederfindungsrate 90 - 96 %) gemessen. Unter Auswahl solcher klargelöster Proben wurde die Standardabweichung für die Ausbeute des Kollektorelementes zu $s_T = 4 \%$ abgeschätzt.

Element	geprüfter Konzentrationsbereich [μg in 200 ml Fällungsvolumen]	Anreicherungsausbeute [%]
Ag	1 - 16	83
Au	2 - 10	-
Bi	1 - 16	≥ 95
Cd	1 - 16	≥ 95
Co	0,5 - 10	≥ 95
Cr	2 - 10	44
Cu	0,5 - 10	≥ 95
Fe	0,5 - 10	≥ 95
Hg	1 - 4	$> 90^+$
In	1 - 16	≥ 95
Mn	0,5 - 10	≥ 95
Ni	0,5 - 10	≥ 95
Pb	1 - 16	≥ 95
Pd	4 - 20	≥ 95
Pt	8 - 40	-
Sn	1 - 40	93
Tl	1 - 20	≥ 95
Zn	0,5 - 10	≥ 95
+ aus dem PIXE-Spektrum abgeschätzt		

Tab. 8 Spurenanreicherung mit Ti als Kollektorelement

Wie aus Tab. 8 zu entnehmen ist, wird die Mehrzahl der Elemente in diesem Verfahren quantitativ angereichert. Bei der Spurenbestimmung traten jedoch ebenfalls relativ starke Streuungen auf, was vermutlich mit einem unreproduzierbaren Einschluß von Spurenanteilen in dem nicht vollständig in Lösung gebrachten Kollektor zu erklären ist.

Bei Pt und Au wird eine auswertbare Bestimmung sogar verhindert. Diese für Edelmetalle typischen Probleme entstehen im allgemeinen durch organische Zersetzungsprodukte von Filter und Niederschlag, welche die beim Aufnehmen des Konzentrats mit HNO_3 vorhandenen Ionenanteile bis zum Metall zu reduzieren vermögen. In der Literatur [88] findet man zudem Hinweise über eine verzögerte Komplexbildung (Pt) sowie über die Reduktion von Edelmetallionen (Au) durch Dithiocarbamidat.

Da Schwierigkeiten dieser Art bei der Bestimmung von Au und Pt auch mit anderen Kollektorelementen bzw. Dithiocarbamidaten auftreten, wurden beide Elemente aus der Liste der anzureichernden Spuren gestrichen. Um einen Hinweis zu erhalten, ob es sinnvoll ist, Au und Pt mit anderen Verfahren zu bestimmen, wurde bei der Analyse von Glasproben jeweils kontrolliert, ob Signale von Au und Pt im Spektrum vorhanden waren.

Auch bei der Quecksilber-Bestimmung durch AAS in der Quarzküvette ("Kaltdampftechnik") führte der oben angegebene Verfahrensweg nicht zu vernünftigen Ergebnissen, da das Element bei der zum Zerstören von Filter und Niederschlag notwendigen

Säurebehandlung bereits zu unreproduzierbaren Anteilen ausgetrieben wird. Hier konnten die Spurengehalte und damit auch die Anreicherungsausbeute über einen Signalhöhenvergleich mit benachbarten Elementen im PIXE-Spektrum abgeschätzt werden. Daraus geht hervor, daß auch Hg quantitativ angereichert wird.

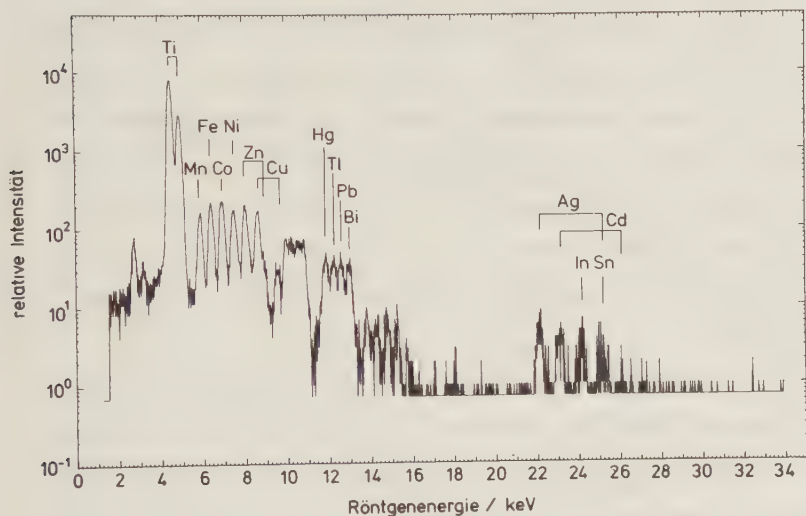


Abb. 13 PIXE-Spektrum eines Spurenkonzentrats
(Z=25-30: je 2 μg ; Z=46-50 sowie 80-83: je 4 μg ;
Ti-DTC-Kollektor)

Problematisch bei der Präparation von Proben targets für röntgenspektrometrische Messungen ist die mangelnde Stabilität und Haftung der Ti-Dithiocarbamidat-Niederschläge auf dem Filter. Erst durch Imprägnieren mit wäßriger Klebstofflösung wird die Festigkeit hinreichend erhöht. Abb. 13 zeigt das PIXE-Spektrum eines Spurenkonzentrats, das durch Kollektor-

fällung mit Ti-DTC erhalten wurde. Die Konzentration der Spuren wurde bei der Dotierung den individuellen Empfindlichkeiten des Bestimmungsverfahrens angepaßt. Aufgrund der Ergebnisse können die Elemente in 3 Gruppen eingeordnet werden (vgl. Kap. 6.3.2.): Das höchste Nachweisvermögen wird bei den K_{α} -Signalen von Elementen mit Ordnungszahlen von 23 bis 30 erreicht. Mit vermindelter Empfindlichkeit sind Elemente mit Ordnungszahlen um $Z = 80$ zu bestimmen, bei denen die L_{β} -Linien zum Nachweis dienen. An letzter Stelle im Nachweisvermögen steht die Gruppe von Elementen mit Ordnungszahlen von 46 bis 50 mit ihren bereits relativ unempfindlichen K_{α} -Linien. Diese Abstufung in der Empfindlichkeit deutet sich auch in den statistischen Daten der PIXE-Spektren an (Tab. 9).

Zu berücksichtigen ist allerdings auch die bei den Elementen unterschiedliche Blindwertbelastung der Proben: So führen die Verunreinigungen an Fe, Pb und Zn zu einer leichten Verschlechterung der Werte im Vergleich zu den im Spektrum benachbarten Elementen. Die - verglichen mit Bi und Tl - starken Streuungen der Hg-Signale sind auf die teilweise Verflüchtigung des Elements während der Bestrahlung der Proben zurückzuführen. Bei den Spuren mit Ordnungszahlen zwischen $Z = 46$ und $Z = 50$ nähert man sich mit den dotierten Targetgehalten bereits der Nachweisgrenze. Dies erkennt man - besonders deutlich beim Sn - an dem starken Anstieg der Standardabweichung.

Element	dotierter Spurengehalt im Target [μg]	relative Standard- abweichung s_r (N=12)	Nachweisgrenze ($3s_{81}$, N=20) [μg im Target]
Ag	4,0	0,085	0,3
Bi	4,0	0,055	0,2
Cd	4,0	0,16	0,4
Co	2,0	0,040	0,05
Cu	2,0	0,047	0,05
Fe	2,0	0,067	0,1
Hg	4,0	0,10	0,2
In	4,0	0,12	0,5
Mn	2,0	0,043	0,06
Ni	4,0	0,040	0,05
Pb	4,0	0,10	0,1
Pd	4,0	-	0,3
Sn	4,0	0,22	0,7
Tl	4,0	0,069	0,2
Zn	2,0	0,074	0,08

Tab. 9 Statistische Daten für die Kollektorfällung mit
Ti-DTC bei nachfolgender PIXE-Bestimmung

6.3.2.2. Indium als Kollektorelement

Anders als Titan kann Indium über einen großen pH-Bereich (pH 1 bis pH 10) als weißer $\text{In}(\text{DTC})_3$ -Komplex ausgefällt werden. Kollektorfällungen mit In sollten nach Möglichkeit jedoch auf den pH-Bereich ≤ 5 beschränkt bleiben, da andernfalls die Filtration des Niederschlages durch gleichzeitig gebildetes In-Hydroxid erschwert wird. Außerdem ist zu erwarten, daß die Zahl der mit Dithiocarbamidaten quantitativ anzureichernden Elemente im Bereich von pH 9 bis 5 mit steigender Acidität zunimmt [86] .

Um andererseits die Zersetzung des Chelatbildners durch zu hohe Acidität der Lösung zu vermeiden, wurden Fällungsversuche zunächst bei pH 5 durchgeführt. Dabei wurde das Verhalten der unterschiedlich substituierten Dithiocarbamate gegenüber jeweils 1 mg In^{3+} (50 μl Stammlösung mit 20 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ In) überprüft. Während mit NaDDTC und HMA-HMDTC nur schwierig zu filtrierende Niederschläge entstehen, gelingt mit APDTC eine quantitative Abtrennung in wenigen Minuten. Folgende Fällungsparameter wurden eingestellt:

10 ml 2%ige APDTC-Lösung; 10 min Koagulationszeit bei Raumtemperatur; Filtration über Cellulosenitratfilter (3 μm Porenweite). Quantitativ angereichert werden Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Pd und Zn; Cd und Cr ergeben 60 %, Ag und Tl etwa 30 % Anreicherungsausbeute. Mn wurde praktisch nicht angereichert. Aufgrund der Minderbefunde für einige Elemente wurden die Anreicherungsausbeuten unter Beibehalten der übrigen Fällungsparameter im Bereich zwischen pH 1 bis 5 ermittelt (Abb. 14).

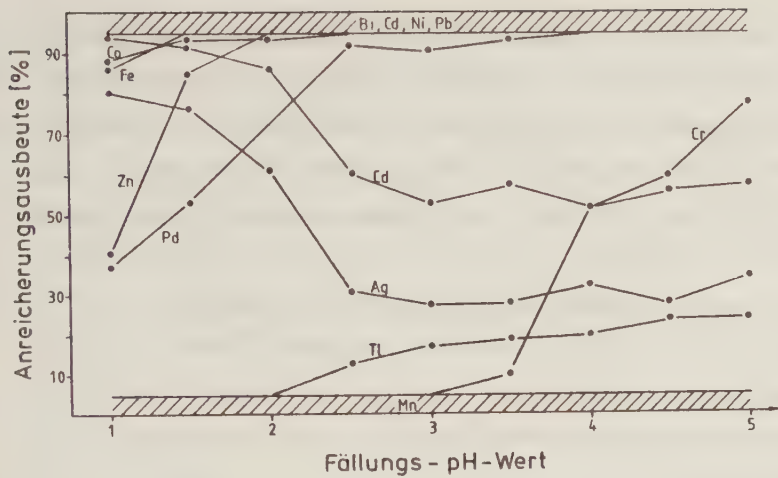


Abb. 14 Anreicherung durch In-DTC-Fällung;
Abhängigkeit der Ausbeute vom pH-Wert der Probelösung

Die Messungen zeigten, daß neben Bi, Cu, Ni und Pb auch das Kollektorelement In unabhängig vom pH-Wert quantitativ angereichert wird. Eine gegenläufige pH-Abhängigkeit besitzen die Ausbeuten von Co, Cr, Fe, Pd, Tl und Zn auf der einen sowie Ag und Cd auf der anderen Seite der pH-Skala. In der ersten Gruppe nimmt die Anreicherungsausbeute mit sinkender Acidität zu, in der anderen nimmt sie ab. Ein gewisses Optimum liegt im Bereich zwischen pH 2,0 und 2,5. Hier ist die Acidität der Lösung allerdings schon so hoch, daß durch Zersetzung von APDTC unreproduzierbare Anteile an freier Carbonsäure ausfallen können, was bei der röntgenspektrometrischen Spurenbestimmung zu beträchtlichen Schwierigkeiten führt: Durch verschieden hohe Schwefelgehalte in den Targets wird der anregende Primärstrahl unterschiedlich absorbiert;

die Spurensignale und ihre Kalibrierfunktion werden als Folge davon stark beeinträchtigt. Die störende Carbaminsäurefällung kann jedoch einfach durch Reduzieren der Reagenzmenge verhindert werden: Ein auf die Hälfte verringerter Zusatz an APDTC erbringt sogar eine Verbesserung der Spurenanreicherung (Tab. 10). Als Optimum für die Kollektorfällung mit Indium wurden folgende Verfahrensparameter ermittelt: 1 mg In^{3+} als Kollektorelement; Fällungs-pH-Wert 2,0; 10 ml 1%ige APDTC-Lösung; 10 min Standzeit nach der Fällung bei Raumtemperatur; Filtration über Cellulosenitratfilter (3 μm Porenweite).

Element	geprüfter Konzentrationsbereich [μg in 200 ml Fällungsvolumen]	Anreicherungsausbeute [%]
Ag	1 - 10	≥ 95
Bi	1 - 20	≥ 95
Cd	1 - 10	92
Cc	0,5 - 10	≥ 95
Cr	2 - 10	≤ 5
Cu	0,5 - 10	94
Fe	0,5 - 10	≥ 95
Hg	1 - 20	$> 90^+$
Mn	0,5 - 10	≤ 5
Ni	0,5 - 10	≥ 95
Pb	1 - 20	≥ 95
Pd	2 - 20	≥ 95
Tl	1 - 20	≤ 5
Zn	0,5 - 10	90
+ aus dem PIXE-Spektrum abgeschätzt		

Tab. 10 Spurenanreicherung mit In als Kollektorelement

Für die AAS-Bestimmung wurden die Proben nach dem für Ti-Kollektoren benutzten Verfahren aufgelöst. Schwierigkeiten wurden dabei nicht festgestellt. Für das Kollektorelement Indium wurde die Wiederfindungsrate zu 99 % mit einer Standardabweichung von $s_r = 1,6 \%$ ermittelt.

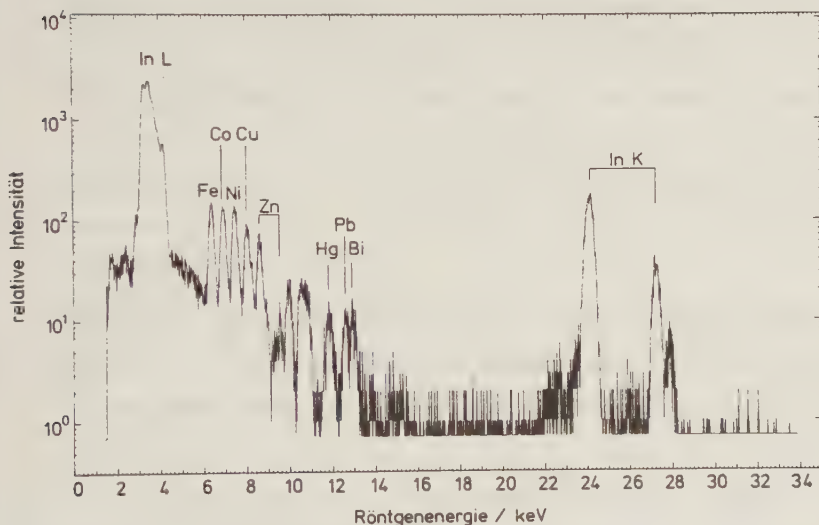


Abb. 15 PIXE-Spektrum eines Spurenkonzentrats
($Z=26-30$: je $2 \mu\text{g}$; $Z=80-83$: je $4 \mu\text{g}$;
In-DTC-Kollektor)

Damit der Chelatniederschlag röntgenspektrometrisch analysiert werden kann (Abb. 15), muß er – wie bei Ti-DTC – wegen seiner geringen Festigkeit mit wäßriger PVP K 84-Lösung imprägniert werden. Für Elemente im Bereich der Ordnungszahlen $Z = 46-50$ führt die In-Bande im energiedispersiven PIXE-Spektrum zu spektralen Interferenzen. Die Bestimmung z.B. geringer Mengen Sn ist dadurch nahezu ausgeschlossen.

Auch für Ag, Cd und Pd verschlechtern sich die Nachweisgrenzen erheblich, wobei die Störung beim Cd am stärksten ist und über Ag zum Pd hin abnimmt. Dementsprechend sollte Indium nur dann als Kollektorelement verwendet werden, wenn die "mittelschweren" Elemente (Pd bis Sn) für die Analyse nicht von Interesse sind. Bei der Ermittlung der statistischen Daten der PIXE-Spektrometrie wurden sie deshalb nicht berücksichtigt. Für Cd und Pd wurden allerdings die Nachweisgrenzen bestimmt, um deren Beeinträchtigung durch In aufzuzeigen. Die Nachweisgrenzen für die nicht gestörten übrigen Elemente entsprechen etwa denen der Analyse mit Ti als Kollektorelement (Tab. 11).

Verwendet man zur röntgenspektrometrischen Spurenbestimmung anstelle der energiedispersiven PIXE-Meßanordnung ein Kristallspektrometer, so verringern sich die Signalstörungen durch das Kollektorelement infolge der wesentlich höheren Auflösung deutlich: Während sich z.B. die Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Cd und Pd durch energiedispersive PIXE-Spektrometrie noch um etwa den Faktor 4 unterscheiden, fällt der Unterschied bei der wellenlängendispersiven RFA mit einem Faktor 1,8 merklich geringer aus (Tab. 11).

Die Werte der Tab. 11 zeigen jedoch gleichzeitig, daß die Nachweisgrenzen für die Bestimmung der Elementspuren durch PIXE-Spektrometrie erheblich niedriger liegen als die RFA-Werte. Einer der Gründe hierfür liegt in der geringen Schichtdicke des Dithiocarbamidatniederschlages. Da der in der PIXE-Spektrometrie erfaßte Tiefenbereich der Proben kleiner ist

als bei der RFA, ist auch der Anteil an Untergrundstrahlung durch Filter und Plexiglas geringer. Dies wirkt sich zusätzlich positiv auf das bei der PIXE-Spektrometrie bereits prinzipiell bessere Signal-zu-Untergrund-Verhältnis und damit auch auf die Nachweisgrenzen aus. Vorteile der RFA, wie hohe Apparatekonstanz und günstige Signalstatistik aufgrund hoher Impulsraten, werden dagegen durch die aus der Probenpräparation der Spurenkonzentration bedingten Meßwertschwankungen überlagert und kommen deshalb nicht voll zur Geltung [103] .

Element	Bi	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Pd	Zn
Nachweisgrenze ($3\sigma_{Bl}$ (N=15)) [µg im Target]										
a) PIXE	0,2	4	0,04	0,06	0,07	0,2	0,04	0,1	0,9	0,08
b) RFA	-	13	0,3	-	0,5	1,5	-	1,3	7	0,7

Tab. 11 Nachweisgrenzen für das Verbundverfahren aus Spurenfällung mit In-DTC und nachfolgender PIXE- bzw. RFA-Bestimmung

Bei Gehalten im unteren µg-Bereich lieferten beide Verfahren vergleichbare Ergebnisse für die Standardabweichung. Hierbei ist das Indium ein ausgezeichneter Innerer Standard, da es zu sehr reproduzierbaren Anteilen ausgefällt wird. Man erzielt dadurch gegenüber Titan deutlich geringere Werte für die Standardabweichung der Analysenergebnisse (Tab. 12). Der Nutzen des Inneren Standards liegt vor allem in der Eliminierung aller durch Schichtdickenunterschiede des Targets bedingten Veränderungen der Spurensignale. Dies zeigen die Ergebnisse von

Versuchen, bei denen Wiederholungsmessungen an unterschiedlichen Stellen ein und desselben Targets den Einzelmessungen an mehreren gleichbehandelten Targets gegenübergestellt wurden (Tab. 12). Danach sind die an einer Einzelprobe gemessenen Werte für die Standardabweichung erwartungsgemäß geringer als die zwischen den Proben resultierenden Daten. Dieses Ergebnis bestätigt auch eine hinreichende Homogenität der Spurenverteilung in der Kollektorschicht des Targets. Verzichtet man auf die Anwendung des Inneren Standards, so liefern die Elementsignale allein s_r -Werte von $> 30 \%$.

Element	dotierter Spurengehalt im Target [μg]	rel. Standardabweichung s_r	
		Einzelmessungen (N=12 Proben)	Wiederholungsmessungen (N=7 Meßpunkte)
Bi	5,0	0,034	0,028
Co	2,0	0,042	0,020
Cu	2,0	0,027	0,018
Fe	2,0	0,037	0,019
Hg	5,0	0,31	0,10
Ni	2,0	0,029	0,024
Pb	5,0	0,096	0,036
Zn	2,0	0,046	0,024

Tab. 12 Relative Standardabweichung für die Kollektorfällung mit In-DTC bei nachfolgender PIXE-Bestimmung.

6.3.2.3. Molybdän als Kollektorelement

Molybdän reagiert mit Dithiocarbamidaten nur in Lösungen von $\text{pH} < 6$. Dabei werden, je nach Acidität, zwei unterschiedlich farbige Komplexe beobachtet. Der bei etwa $\text{pH} 5$ gebildete Nie-

derschlag I ist gelb-grün, aus stärker saurem Medium fällt eine violette Verbindung II aus. Beiden Verbindungen wird die Summenformel $\text{MoO}_3(\text{HDTC})_2$ zugesprochen [104]. Eigene Versuche zeigten, daß die Verbindung I immer das Ausgangsprodukt der Reaktion von Mo mit Dithiocarbamidaten ist, die bei stärker sauren Lösungen irreversibel in die Verbindung II überführt wird. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist dabei abhängig von der Acidität der Lösung. Eine mögliche Erklärung für diese unterschiedlichen Komplexe liegt in der pH-abhängigen Reduktion des Molybdäns durch das Dithiocarbamidat [105] .

Erste Versuche zur Kollektorfällung von 1 mg Mo (100 µl $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Lösung mit $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Mo) wurden bei pH 4 mit NaDDTC durchgeführt. Der durch die Hydrolyse des Reagenzes hervorgerufene pH-Anstieg führte allerdings zu Schwierigkeiten: Eine sichtbare Ausfällung des Kollektors (violette Form) war nur dann zu erhalten, wenn die durch Hydrolyse verbrauchte Säure mehrfach tropfenweise nachgeliefert wurde. Eine vollständige Abtrennung des Chelatniederschlages ließ sich anschließend nur in dem engen Zeitintervall von 25 - 30 Minuten nach Reaktionsbeginn durchführen.

Mit dieser Technik können Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb und Pd quantitativ angereichert werden. Die Ausbeuten für Ag, In und Zn liegen bei 90 %, für Mn bei 80 % und für Tl bei 50 %. Die übrigen Elemente werden nicht angereichert. Gleichzeitig werden nur etwa 30 % des eingesetzten Molybdäns im Kollektor wiedergefunden. Offensichtlich beginnt die Zersetzung des

violetten Molybdänkomplexes schon während der für die Koagulation der Niederschlagspartikel erforderliche Standzeit der Suspension.

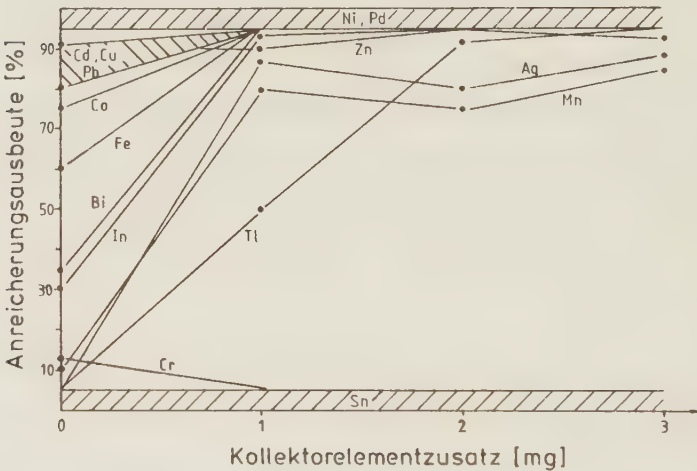


Abb. 16 Abhängigkeit der Anreicherungsausbeuten von der Kollektormenge

Um die für die Koagulation erforderliche Standzeit der Suspension zu verkürzen sowie die Filtrierbarkeit zu verbessern, wurde das Kollektorelement höher dotiert. Abb. 16 zeigt die Anreicherungsausbeuten der Elementspuren in Abhängigkeit von der eingesetzten Mo-Menge; ein Einfluß auf die Filtrierbarkeit wurde dabei nicht festgestellt. 1,5 mg Mo erwiesen sich als optimaler Kollektorelementzusatz.

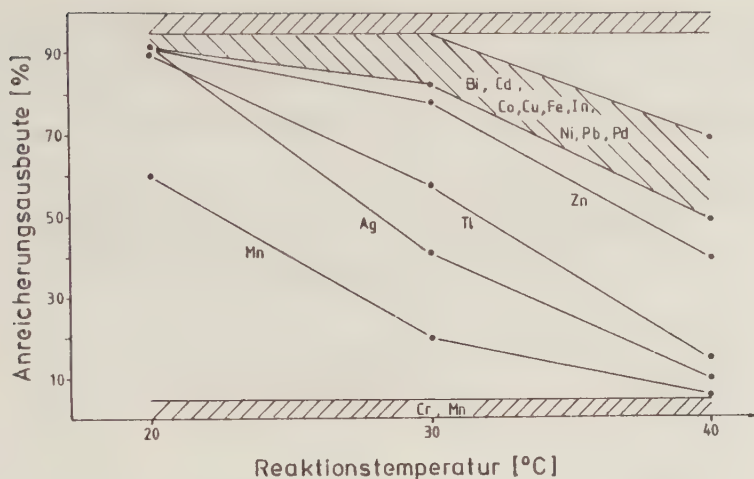


Abb. 17 Abhängigkeit der Anreicherungsausbeute von der Reaktionstemperatur (Standzeit: 25 min)

Reaktionstemperatur [° C]	20	30	40
Wiederfindungsrate für Mo [%]	33	17	1

Tab. 13 Abhängigkeit der Wiederfindungsrate für Mo von der Reaktionstemperatur

Eine rasche Koagulation und damit eine Verbesserung der Filtrierbarkeit läßt sich jedoch durch Erhöhen der Reaktionstemperatur erzielen. Wird allerdings die lange Standzeit der Suspension beibehalten, so verschlechtert sich die Spurenanreicherung, und auch der im Spurenkonzentrat enthaltene Mo-Anteil geht zurück (Abb. 17, Tab. 13). Die beschleunigte

Koagulation bei 30°C erlaubt es jedoch, die Suspension bereits etwa 8 min nach Reagenzzusatz zu filtrieren, so daß größere Anreicherungsverluste vermieden werden können (Abb. 18).

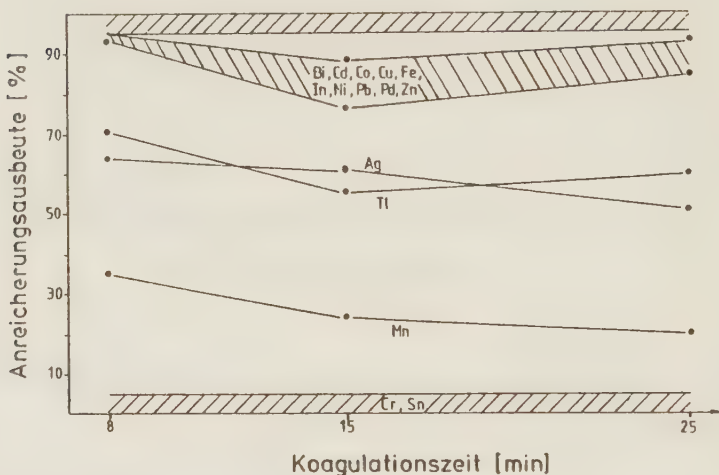


Abb. 18 Abhängigkeit der Anreicherungsausbeuten von der Koagulationszeit (Fällungstemperatur: 30°C)

Unter diesen Bedingungen erwiesen sich NaDDTC-Zusätze von 300 mg sowie Membranfilter mit Porenweiten $< 0,8 \mu\text{m}$ als günstig. Für das optimierte Verfahren wurden die in Tab. 14 zusammengestellten Daten ermittelt. Mo wird zu etwa 45 % angereichert. Um diesen Anteil genügend gut reproduzieren zu können, müssen die angegebenen Werte für Temperatur und Standzeit streng eingehalten werden. Gesamtspurenmengen, die über $200 \mu\text{g}$ hinausgehen, bewirken als Folge von Konkurrenzreaktionen eine geringe Abnahme der Kollektormenge. Wird Mo als Innerer Standard benutzt, so führt dieser Effekt zu einer

leichten Abweichung von der Linearität der Eichfunktionen. Die absolute Menge und die Reproduzierbarkeit der Mo-DTC-Ausfällung können in stärker saurer Lösung zwar verbessert werden, allerdings verschlechtern sich dabei die Anreicherungsausbeuten für einige Spurenelemente.

Element	untersuchter Konzentrationsbereich [µg in 200 ml Fällungsvolumen]	Anreicherungsausbeute [%]
Ag	2 - 15	45
Bi	1 - 10	≥ 95
Cd	2 - 15	≥ 95
Co	0,5 - 5	≥ 95
Cr	1 - 5	≤ 5
Cu	0,5 - 5	≥ 95
Fe	0,5 - 5	≥ 95
Hg	1 - 10	> 90 ⁺
In	2 - 15	≥ 95
Mn	1 - 5	35
Ni	0,5 - 5	≥ 95
Pb	1 - 10	94
Pd	2 - 15	≥ 95
Sn	2 - 20	≤ 5
Tl	1 - 10	70
Zn	0,5 - 5	≥ 95
+ aus dem PIXE-Spektrum abgeschätzt		

Tab. 14 Spurenanreicherung mit Mo als Kollektorelement

Für die Spurenbestimmung durch AAS werden Filter und Chelatniederschlag zuerst durch Abrauchen mit 2 ml 65%iger HNO_3 zersetzt. Der Rückstand wird mit 1 ml 23%iger HCl erneut ab-

geraucht und dann mit 10%iger HCl zu 2,0 ml aufgenommen.

Für röntgenspektrometrische Messungen haben sich Filter aus Polyamid (0,8 μm Porenweite) bewährt. Die Schichtdicke des Mo-DTC-Kollektors ist so gering, daß der Niederschlag nach dem Trocknen fest auf dem Filter haftet. Für die Fixierung von Filter und Niederschlag auf dem Plexiglasträger reicht es aus, den unbedeckten Filterrand mit Kleber anzuheften. Abb. 19 zeigt das PIXE-Spektrum eines Spurenkonzentrats, das durch Ausfällen von Mo-DTC erhalten wurde. Man erkennt deutlich die energetisch günstige Lage der Röntgenlinien des Kollektorelementes im Spektrum der Spurenpalette.

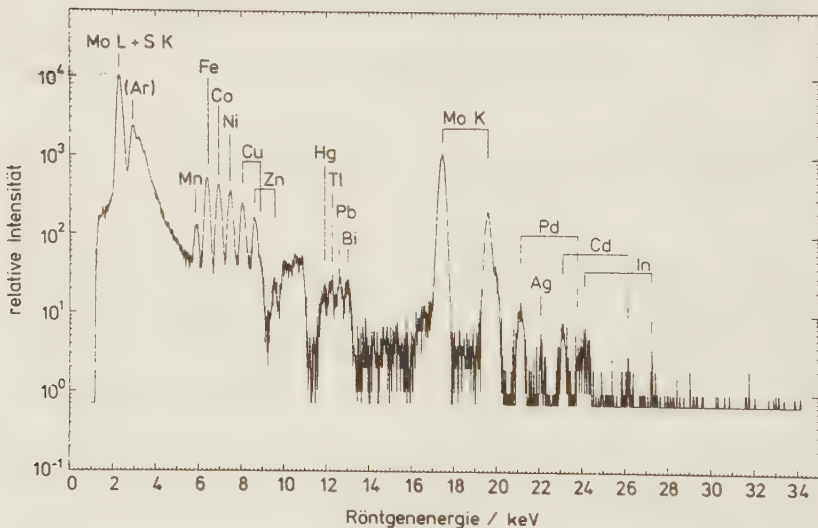


Abb. 19

PIXE-Spektrum eines Spurenkonzentrats
(Z=25-30: je 2 μg ; Z=46-49: je 4 μg ;
Z=80-83: je 8 μg ; Mo-DTC-Kollektor)

Die relativ schlechte Reproduzierbarkeit der Mo-DTC-Ausfällung wirkt sich bei Verwendung des Molybdäns als Innerem Standard auf die Standardabweichung der Spurenanalyse negativ aus (Tab. 15): Die s_r -Werte sind überwiegend schlechter als z.B. die der Analysen mit In-DTC-Kollektoren. Die Nachweisgrenzen unterscheiden sich jedoch nicht wesentlich von den Werten, die nach einer Titan- oder Indium-DTC-Fällung erhalten werden, da mit dieser Technik ganz allgemein sehr saubere Targets hergestellt werden können (Tab. 15, Abb. 20).

Element	dotierter Spurengehalt im Target [μg]	relative Standard- abweichung s_r (N=12)	Nachweisgrenze ($3s_{B1}$, N=20) [μg im Target]
B ₁	4,0	0,12	0,3
Cd	8,0	0,096	0,7
Co	2,0	0,058	0,04
Cu	2,0	0,067	0,04
Fe	2,0	0,051	0,2
Hg	4,0	0,18	0,3
In	8,0	0,10	0,8
Ni	2,0	0,069	0,04
Pb	4,0	0,066	0,4
Pd	8,0	0,098	0,7
Tl	4,0	0,12	0,3
Zn	2,0	0,067	0,1

Tab. 15

Relative Standardabweichung und Nachweisgrenzen für die Kollektorfällung mit Mo-DTC bei nachfolgender PIXE-Bestimmung.

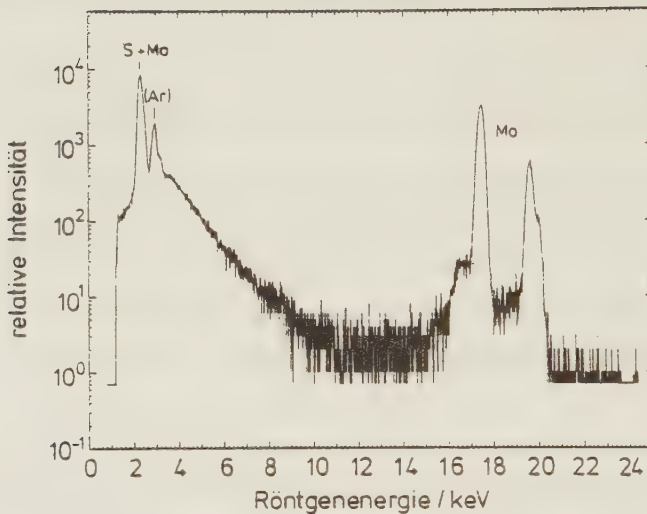


Abb. 20 PIXE-Blindwert-Spektrum des Mo-DTC-Kollektors

6.3.2.4. Leistungsvergleich der untersuchten Kollektorelemente

Wie die Voruntersuchungen gezeigt haben, gelingt mit Ti, In oder Mo als Kollektorelement die Anreicherung einer jeweils großen Gruppe von Elementspuren. Bei der Auswahl eines für die Glasanalyse geeigneten Kollektors sind allerdings neben den an wäßrigen Spurenlösungen gewonnenen Anreicherungsausbeuten weitere Bewertungskriterien von Interesse. Besonders zu beachten ist, daß die in aufgeschlossenen Glasproben gegenüber wäßrigen Spurenlösungen veränderte Matrix einen beträchtlichen Einfluß auf die Reaktion der Spuren mit Dithiocarbamidat und damit auch auf die Höhe der Anreicherungsausbeuten ausüben kann.

Ein zusätzlicher Aspekt ist der Wunsch nach flexibler Anwendbarkeit der Kollektorfällung auf Glastypeen von unterschiedlicher Matrixzusammensetzung. Titan erweist sich in dieser Hinsicht als wenig geeignet, da Fällung und Filtration des Chelatniederschlags nur in sehr eng begrenztem pH-Bereich gelingen. Zudem verursacht die unvollständige Löslichkeit des Ti-Dithiocarbamidatkomplexes Schwierigkeiten bei der Spurenbestimmung durch AAS. Obwohl Titan als Innerer Standard bei der röntgenspektrometrischen Spurenbestimmung gut brauchbar ist, sind In und Mo als Kollektorelement vorzuziehen: Beide ermöglichen die Fällung in einem verhältnismäßig breiten pH-Bereich; außerdem erhält man nach der Säurebehandlung der Dithiocarbamidatniederschläge klare und problemlos durch AAS analysierbare Lösungen.

Ein Vergleich von Indium und Molybdän zeigt die energetisch günstigere Lage der Röntgenlinien des Molybdäns im PIXE-Spektrum. Die Überlappung mit Nachweislinien einiger der interessanten Spuren schränkt die Eignung des Indiums als Kollektorelement zur röntgenspektrometrischen Analyse sogar erheblich ein. Lediglich die unvollständige und deshalb schlecht reproduzierbare Ausfällung des Dithiocarbamidatkomplexes ist beim Molybdän als nachteilig zu bewerten. Und auch dies gilt, wie noch gezeigt wird, nur für die Spurenanreicherung in matrixfreier wäßriger Lösung, wo eine Fällung in schwach saurem Medium günstig ist. Für die Analyse realer Glasproben in relativ stark sauren Aufschlußlösungen tritt dieses Problem nicht auf, so daß Molybdän im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit als das am besten geeignete Kol-

lektorelement anzusehen ist.

7. Zur Analyse von Gläsern

Nach den Ergebnissen von Vorversuchen unterscheiden sich die zur Analyse vorgesehenen Gläser in ihrer Zusammensetzung so stark, daß für Aufschluß, Anreicherung und Spurenbestimmung getrennte systematische Untersuchungen zur Optimierung der jeweiligen Verfahrensparameter erforderlich waren. Allerdings konnte das bereits skizzierte Gesamtkonzept des Verbundverfahrens (Kap. 2) für alle Materialien beibehalten werden. Zur Optimierung wurde die "Ein-Faktor-zur-Zeit-Methode" benutzt [106]. Dabei wird jeweils einer der Reaktionsparameter variiert, während die anderen konstant gehalten werden. Das Optimum aus jeder Abhängigkeit wird als fester Parameter bei der Variation weiterer Größen eingesetzt.

Die zur Analyse vorgesehenen Glasmaterialien standen in Form von Blöcken, Platten oder Rundstangen mit jeweils mehreren Hundert Gramm Gewicht zur Verfügung. Für Probeneinwaagen von 1 bis 5 g mußten die Gläser zunächst zerkleinert werden, ohne sie durch Verunreinigungen aus den Werkzeugen merklich zu belasten.

7.1. Zerkleinerung

Da die für einen Glasaufschluß erforderliche Zeit von der spezifischen Oberfläche des Probenmaterials abhängt, werden im

allgemeinen feingemahlene Einwaagen verwendet (siehe auch Tab. 3 Teil B). Im Routinelaboratorium wird stückiges Probenmaterial dazu in einem Backenbrecher vorzerkleinert und anschließend in Kugel- oder Schwingscheibenmühlen auf Korngrößen $\leq 0,1$ mm aufgemahlen [107]. Hierdurch entsteht jedoch die Gefahr, daß erhebliche Mengen an Verunreinigungen in die Analyse eingeschleppt werden. Insbesondere die hohe Blindwertbelastung durch Metallwerkzeuge verhindert die Bestimmung einer Reihe wichtiger Elemente. Aber auch Mahlbecher aus Porzellan, Achat oder Sinterkorund können die Probe durch Abrieb noch beträchtlich kontaminieren [55]. Geräte aus Korund-Einkristall oder Borcarbid sind dagegen weitgehend abriebfest. Für die extreme Spurenanalyse empfiehlt es sich jedoch, auf eine maschinelle Probenzerkleinerung überhaupt zu verzichten. Eine interessante Methode der Glaszerkleinerung wird von WOLCOTT und WOODWORTH beschrieben [108]: Sie überziehen die stückige Probe zunächst mit einer festhaftenden Farbschicht. Die Probe wird in reinem Papier eingewickelt und mit einem Hammer zerschlagen. Für die Analyse werden nur solche Splitter eingesetzt, die völlig frei von Farbe sind. Damit ist gewährleistet, daß gegebenenfalls kontaminierte Oberflächenstücke von der Analyse ausgeschlossen bleiben.

Eine weitere Möglichkeit, wenig kontaminiertes Probenmaterial zu erhalten, ist die Beschränkung auf Korngrößen im Millimeterbereich [24,45,52]. Anders als feingepulverte Proben kann ein solches Granulat vor der Analyse einer Oberflächenreinigung unterzogen werden. Besonders einfach läßt sich Glas zerkleinern, wenn es einer Temperaturschock-Behandlung durch Auf-

heizen im Ofen und Abschrecken in kaltem Wasser unterzogen wird. Die mit Haarrissen durchzogene Probe kann anschließend mit einem Hartplastikhammer zerschlagen werden. Auch während dieses Zerkleinerungsvorganges sollte das Glas trotz der nachfolgenden Aufreinigung bereits gegen Kontaminationen geschützt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die zur Analyse eingesetzten Glasbrocken zunächst zur Vorzerkleinerung in einem vor Verunreinigungen geschützten Ofen auf etwa 600°C aufgeheizt und dann in kaltem deionisiertem Wasser abgeschreckt. Die so behandelten Glaskörper konnten nun auf einer Holzunterlage durch leichte Schläge mit einem Hartplastikhammer in Bruchstücke von 10 bis 50 g zerkleinert werden.

Um Staubkontaminationen auszuschließen, wurden Hammer und Glasmaterial dazu jeweils in Polyethylenfolie eingeschweißt. Die Bruchstücke aus dieser Vorzerkleinerung wurden durch eine kurze Behandlung mit heißem Königswasser und durch Spülen mit deionisiertem Wasser von anhaftenden Verunreinigungen befreit. Anschließend wurde die für die Analyse jeweils benötigte Glasmenge erneut einer Temperaturschock-Behandlung unterzogen. Die Glasbruchstücke wurden dazu in einem Quarztiegel von etwa 70 ml Inhalt im Muffelofen 4 min lang auf 850°C erhitzt. Sofort nach der Entnahme aus dem Ofen wurde das Glas in kaltem Wasser abgeschreckt und - wie zuvor beschrieben - auf Korngrößen < 5 mm zerschlagen. Größere Stückchen wurden mit einem Kunststoffsieb abgetrennt und erneut zerkleinert. Das Glasgranulat wurde mehrmals mit Wasser aufgeschlämmt, um Glasstaub

sowie Polyethylenpartikel zu entfernen. Danach wurde das Glasmaterial 15 min unter Rühren mit heißem Königswasser behandelt. Nach dem Abspülen mit Wasser wurde das Granulat 5 bis 10 min mit etwa 15%iger H_2F_2 geätzt, dann mit bidestilliertem Wasser neutral gewaschen und im staubfreien Exsikkator in Vakuum getrocknet.

7.2. Untersuchungen zum Glastyp BK 7

Glas des Typs BK 7 gehört zum Alkali-Borat-Silikat-System. In Tab. 16 sind vom Hersteller angegebene Näherungswerte für die Konzentration der Haupt- und Nebenbestandteile aufgeführt.

Bestandteil	Gehalt [%]
SiO_2	70
B_2O_3	10
Na_2O	10
K_2O	7
BaO	1,5
As_2O_3	< 0,5
TiO_2	< 0,5
CaO	< 0,5
Cl	< 0,5

Tab. 16 Zusammensetzung von Gläsern des Typs BK 7

Die Notwendigkeit zur Spurenanreicherung wird aus Abb. 21 deutlich: Durch die intensiven Röntgenlinien der Komponenten K, Ba und As ist eine Bestimmung von Spuren im PIXE-Spektrum einer unmittelbar zur Analyse eingesetzten Glasprobe praktisch ausgeschlossen.

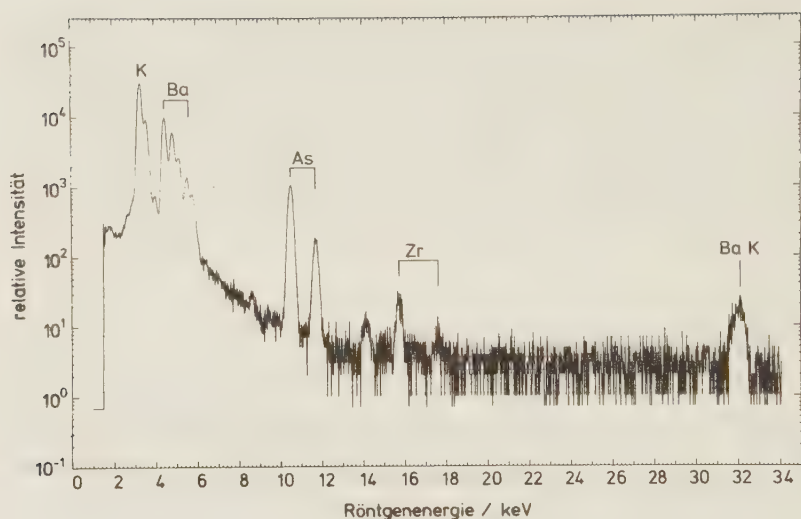


Abb. 21 PIXE-Spektrum von Glas des Typs BK 7

7.2.1. Aufschluß

In der Literatur werden mehrere unterschiedliche Techniken zum Lösen von Silikaten angegeben. Schnell und für die Bestimmung von Haupt- und Nebenkomponten meist unproblematisch gelingt der Aufschluß in der Schmelze, wobei Alkalimetallhydroxide, -carbonate oder -borate als Aufschlußmittel eingesetzt werden [107,109]. Die Probe wird dazu mit dem 4 - 8fachen Überschuß eines dieser Reagenzien versetzt und im Nickel-, Platin- oder Graphittiegel aufgeschmolzen. Anschließend kann der Schmelzkuchen in verdünnter Säure gelöst werden. Für die Spurenanalyse sind solche Verfahren allerdings

nur wenig geeignet: Der erforderliche große Überschuß an schwierig aufzureinigenden Aufschlußmitteln verursacht Kontaminationsprobleme und beschränkt das Verfahren auf den Einsatz von Probeneinwaagen ≤ 1 g.

Größere Probeneinwaagen einzusetzen gestattet der Naßaufschluß mit Flußsäure, die das Silikatgerüst des Glases unter Bildung von SiF_4 angreift. Die flüchtige Verbindung wird durch Erhitzen der Lösung ausgetrieben. Auch der Reagenzüberschuß kann durch Abrauchen leicht entfernt werden. Ein weiterer spurenanalytischer Vorteil dieses Glasaufschlusses ist die Möglichkeit, Flußsäure mit einfachen Mitteln aufzureinigen und so die Blindwertkontamination gering zu halten (siehe Kap. 6.1.). Als Nachteil für den Routineeinsatz erweisen sich die wegen der stark giftigen Dämpfe etwas schwierige Handhabung von H_2F_2 sowie der mitunter relativ hohe Zeitbedarf für den Aufschluß. Ein zusätzliches Problem ist die Bildung schwerlöslicher Fluoride mit Glaskomponenten wie Mg, Ca, Sr, Ba sowie den Seltenen Erden. Um diese Verbindungen in Lösung zu bringen, muß praktisch das gesamte Fluorid nach dem Aufschluß mit Hilfe einer höhersiedenden Säure aus der Lösung entfernt werden. Hierfür werden meist Schwefelsäure oder Perchlorsäure, seltener Salpetersäure oder Oxalsäure eingesetzt. Die spezielle Wahl dieser Säuren richtet sich meist nach der Zusammensetzung des Glases, mit dem Ziel, schwerlösliche Verbindungen (z.B. BaSO_4) zu vermeiden.

In den Untersuchungen dieser Arbeit wurde Flußsäure zum Lösen des Glasmaterials verwendet. Die Proben wurden dabei in

Teflonbechern von etwa 70 ml Inhalt mit Aufschlußsäure umgesetzt. Zum Schutz gegen Kontaminationen und um das Verspritzen der Proben während des Abrauchprozesses zu verhindern, wurden die Becher mit Teflondeckeln verschlossen, die eine seitlich versetzte Abrauchöffnung enthielten (Abb. 22). Jeweils 20 solcher Teflonbecher konnten gleichzeitig in einem mit Bohrungen versehenen Aluminiumheizblock untergebracht werden; mit Hilfe einer elektrischen Heizplatte konnte der Block auf Temperaturen bis 250°C erwärmt werden. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelementfühler an einer seitlichen Bohrung des Blocks gemessen und mit einem Triac-Regler über die Heizleistung gesteuert. Die Säuredämpfe wurden mit einer speziellen Absaugvorrichtung durch Auswaschen in einer Wassersprühzone entfernt.

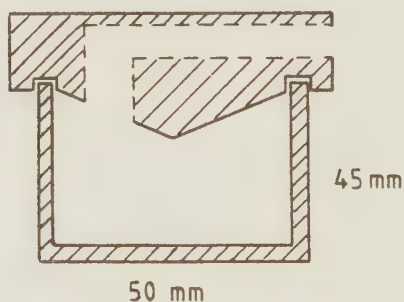


Abb. 22 Teflonbecher mit Deckel für den Glasaufschluß

Unter Berücksichtigung der Spurengehalte und im Hinblick auf einen vertretbaren Chemikalien- und Zeitbedarf wurden jeweils 5g des zerkleinerten Glasmaterials als Probeneinwaage einge-

setzt. Zum Lösen jeder Probe wurden 20 ml 40%ige H_2F_2 benötigt. Wegen der langen Aufschlußzeit für das nur grob zerkleinerte Glasmaterial wurden die Proben über Nacht mit Flußsäure behandelt. Am folgenden Tag war das Glas weitgehend zersetzt, es verblieb jeweils ein weißer Niederschlag aus schwerlöslichen Fluoriden. Versuche, den Rückstand mit H_2SO_4 oder HClO_4 zu zerstören und eine klare wäßrige Lösung zu erhalten, brachten nicht den gewünschten Erfolg, da beide Säuren mit einzelnen Glaskomponenten eigene schwerlösliche Verbindungen bilden (BaSO_4 bzw. KClO_4).

Günstigere Bedingungen werden mit einer Mischung aus Flußsäure und Salpetersäure erzielt: Behandelt man die 5 g-Glas-einwaage über Nacht mit 20 ml 40%iger H_2F_2 , der 5 ml 65%ige HNO_3 zugemischt wurden, so wird bereits bei der Zersetzung des Glases verhindert, daß sich ein festhaftender Fluoridbelag um die einzelnen Glaskörner legt, der einen weiteren Angriff der Flußsäure verhindert. Nach der Zersetzung wird die überschüssige Säuremenge abgeraucht (Heizblocktemperatur 140 - 150°C). Der Rückstand wird mit 5 ml 65%iger HNO_3 aufgeschlämmt; die Suspension wird mit einem Teflonstab gerührt und erneut abgeraucht. Es resultiert ein weißer feinkristalliner Rückstand, der weder in Wasser noch in kalten verdünnten Mineralsäuren (10%ige HCl oder HNO_3) klar löslich ist. Dies gelingt erst in der Siedehitze; der Rückstand kristallisiert beim Abkühlen jedoch langsam wieder aus.

Das Röntgenfluoreszenzspektrum des Rückstandes enthält intensive Linien von K, Ba und Si; durch PIXE wurden zusätzlich

γ -Linien des Fluors ermittelt. Die daraus resultierende Annahme, daß beim Flußsäureaufschluß von BK 7-Glas die schwerlöslichen Fluorosilikate der Nebenkomponten Kalium und Barium gebildet werden, konnte durch Infrarot-Spektren des Aufschlußrückstands erhärtet werden (Abb. 23). Auch die aus den bekannten Gehalten des Glases an Kalium und Barium zu erwartende Rückstandsmenge stimmt gut mit den Auswaagen überein.

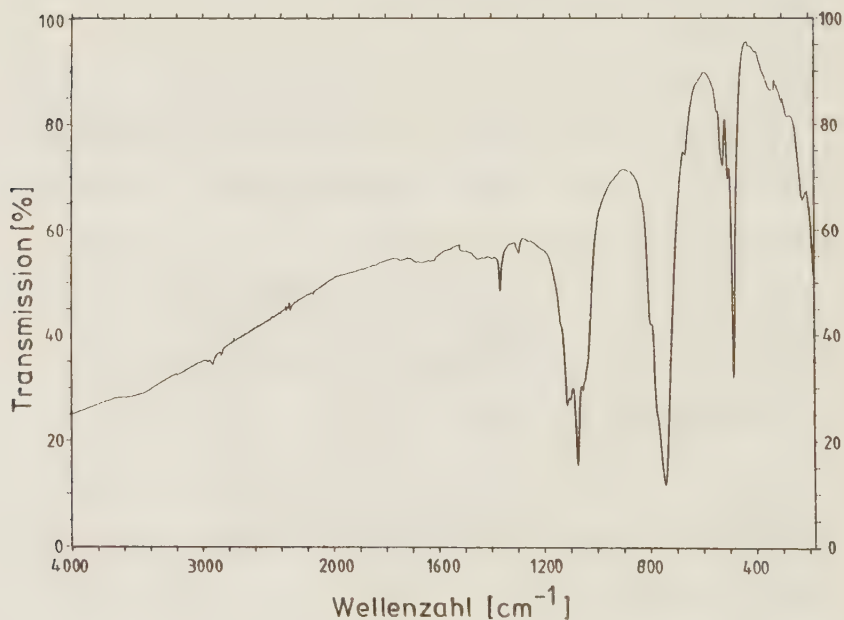


Abb. 23 IR-Spektrum des Aufschlußrückstandes

Um den Verbleib der Spuren im Aufschluß zu überprüfen, wurden

den Glaseinwaagen definierte Elementmengen in Form verdünnter Standardlösungen zudotiert. Die Proben wurden aufgeschlossen, der Rückstand wurde mit Wasser oder verschiedenen konzentrierten Säurelösungen behandelt. Nach Anreicherung aus diesen Lösungen (siehe Kap. 7.2.2.) wurden die Spuren durch Flammen-AAS bestimmt. Untersucht wurde insbesondere die Wirkung der Acidität beim Herauslösen der Spuren aus dem Fluorosilikat-Rückstand sowie der Einfluß der zum Lösen benutzten Säuren auf die nachfolgende Anreicherung.

Die Versuche ergaben, daß ein 10 min Auskochen des Rückstands mit Wasser allein nicht ausreicht, um die zudotierten Spurengehalte vollständig zu erfassen (Abb. 24). Offensichtlich bleiben an dem feinkörnigen und an der Gefäßwandung anhaftenden Niederschlag größere Anteile adsorbiert oder in den Partikeln eingeschlossen. Dies gilt besonders für Wismut, das vermutlich als Fluorid zurückgehalten wird.

Beim Aufkochen in verdünnter Säure geht dagegen ein großer Teil des Niederschlages in Lösung und kristallisiert dann in grober Form wieder aus. Versuche mit Lösungen von ansteigender HNO_3 -Konzentration (40 ml 0,35-2, 3M HNO_3 -Lsg.) zeigten, daß bereits geringe Säuremengen ausreichen, um die Spuren zu überwiegenden Anteilen aus dem Niederschlag herauszulösen (Abb. 24).

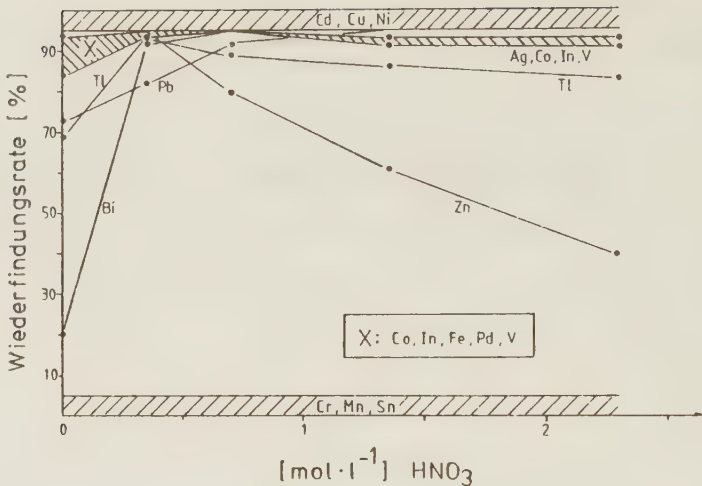


Abb. 24 Herauslösen der Spuren aus dem Aufschlußrückstand mit Salpetersäure. Einfluß der Acidität.

Abb. 24 zeigt ferner, daß die Ausbeuten für Zink und Thallium - bei höher konzentrierter Säure -, trotz Neutralisation im Anreicherungsprozeß - wieder zurückgehen. Dies ist vermutlich auf die oxidative Wirkung der HNO₃ zurückzuführen. Das Optimum der Anreicherung erhält man in Lösungen mit 0,35 bis 0,7 M HNO₃. Der Befund, daß Cr, Mn und Sn nicht wiedergefunden werden, ist nicht auf die mangelnde Abtrennung aus dem Aufschlußrückstand zurückzuführen; die 3 Elemente bleiben vielmehr im Anreicherungsprozeß unerfaßt.

Gegenüber HNO₃ verbessert werden die Ergebnisse, wenn man zur Rückstandsbehandlung HCl verwendet. Den Einfluß der Acidität auf die Wiederfindung der Spuren zeigt Abb. 25. Danach reichen 40 ml 0,3 M HCl bereits aus, um die Spuren abzutrennen. Durch

höhere Säurekonzentration verursachte Minderausbeuten der Spuren wurden hier selbst bei 2 M HCl nicht beobachtet. In weiteren Versuchen wurde jeweils 0,3 M HCl zur Rückstandsbehandlung verwendet.

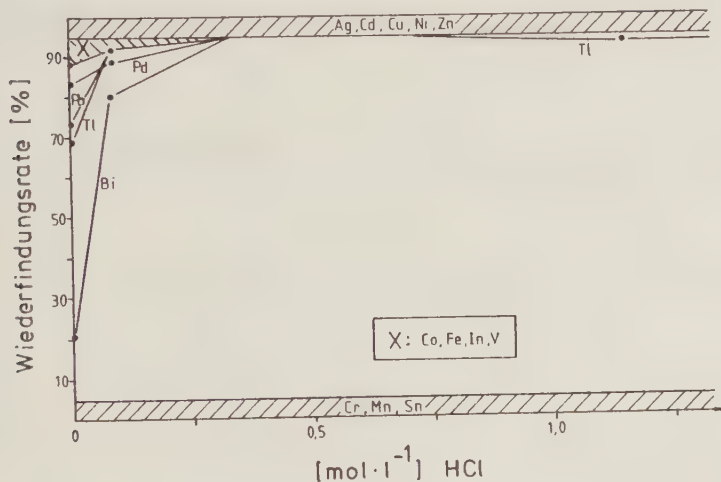


Abb. 25 Herauslösen der Spuren aus dem Aufschlußrückstand mit Salzsäure. Einfluß der Acidität

Zur Spurenabtrennung ist es erforderlich, die Suspension während der Säurebehandlung zum Sieden zu erhitzen und jeweils 5 - 10 min bei Siedetemperatur zu belassen. Erst dann sollte im Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt werden, um gelöste Anteile des Fluorosilikatrückstandes möglichst vollständig wieder auszufällen. Verzichtet man auf das Auskochen des Rückstandes, so bleiben merkliche Spuren Mengen an Ag, Fe, In, Pb, Pd, Tl und V eingeschlossen. Bi, Cd, Co, Cu, Ni und Zn werden dagegen auch ohne zu kochen vollständig aus dem Nie-

derschlag herausgelöst und quantitativ angereichert (Tab. 17).

Element	Ag	Cr	Fe	In	Mn	Pb	Pd	Sn	Tl	V
Anreicherungs- ausbeute [%]	81	< 5	73	92	< 5	70	90	< 5	76	69

Tab. 17 Wiederfindungsraten bei Behandlung des Aufschluß-
rückstandes mit 0,3 M HCl in der Kälte

Zur Trennung von Fluorosilikat und Spurenlösung wird die Suspension durch ein Membranfilter (Cellulosenitrat, 3 µm Porenweite) filtriert. Spurenverluste wurden dabei nicht festgestellt. Der Niederschlag wird mit wenigen ml Wasser gewaschen. In dem 70 - 80 ml betragenden Filtrat werden die Spuren durch Kollektorfällung angereichert (Kap. 7.2.2.).

7.2.2. Spurenanreicherung aus der Aufschlußlösung

Ohne merkliche Leistungseinbußen können spurenanalytische Arbeitsvorschriften, deren Parameter an Probenmodellen oder an matrixfreien Spurenlösungen optimiert wurden, fast nie auf reales Probenmaterial unmittelbar übertragen werden. Dies gilt im vorliegenden Fall auch für die Glasanalyse: Unter den für wäßrige Spurenlösungen optimierten Bedingungen für die Spurenanreicherung mit Mo als Kollektorelement (30°C; Fällungs-pH-Wert 4,0; 1,5 mg Mo; 300 mg NaDDTC) bildet sich in der Glas-aufschlußlösung neben dem violetten Mo-DTC-Komplex ein weißer Niederschlag. Er besteht aus Resten des Aufschlußrückstan-

des, die bei der Säurebehandlung in Lösung gehen, beim Einstellen des pH-Wertes mit Ammoniak aber wieder ausfallen. Wegen erheblicher Störungen der nachfolgenden Spurenbestimmung durch AAS mußten die Anreicherungsparameter so verändert werden, daß eine Nachfällung von Fluorosilikaten ohne Beeinträchtigung der Spurenausbeuten verhindert wird. Da die Multi-Elementanreicherung aus der Aufschlußlösung sich jedoch als äußerst sensibel gegenüber Änderungen der Arbeitsbedingungen erwies, war es unvermeidbar, folgende Parameter zu überprüfen und gegebenenfalls neu einzustellen:

- pH-Wert der Probenlösung
- Volumen der Probenlösung
- Menge des Kollektorelementes
- Menge des Fällungsreagenzes
- Reaktionszeit
- Reaktionstemperatur

Dazu wurden Spuren der Elemente Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Sn, Tl, V und Zn den Glaseinwaagen zudotiert, wobei die Zusätze den Eigengehalten des Glases bzw. dem Nachweisvermögen der Flammen-AAS angepaßt wurden. Der Glasaufschluß wurde entsprechend Kap. 7.2.1. durchgeführt.

7.2.2.1. Einfluß des pH-Wertes

Untersuchungen bei Fällungs-pH-Werten im Bereich von pH 4,0 bis 0 zeigten, daß gelöste Anteile des Aufschlußrückstandes bei $\text{pH} < 2$ nicht mehr ausfallen. Allerdings ist die Acidität der Lösung hier schon so hoch, daß NaDDTC als Fällungsreagenz nicht mehr geeignet ist: Die Hydrolyseempfindlichkeit dieses

Reagenzes sowie die seiner Komplexverbindungen führt bei den meisten Elementen zu ungenügenden Anreicherungsausbeuten. Bei pH 1,5 werden z.B. nur noch Cu, Ni, Co, Ag, In und Pd quantitativ angereichert. Dieses Problem tritt nicht auf bei den säurebeständigeren Verbindungen APDTC und HMA-HMDTC, mit denen eine jeweils vergleichbar große Gruppe von Elementen quantitativ anzureichern ist. In ihrer Anwendung unterscheiden sich beide Chelatbildner dadurch, daß aus APDTC in der relativ sauren Lösung größere Mengen schwerlösliche Dithiocarbaminsäure entstehen, die durch Filtration mit ins Spurenkonzentrat gelangt und die Stabilität der für die Röntgenanalyse vorgesehenen Targets stark beeinträchtigt: Gegenüber HMA-HMDTC fällt mit APDTC insgesamt eine etwa dreimal so große Niederschlagsmenge aus, wenn jeweils 150 mg Fällungsreagenz eingesetzt werden. Für alle weiteren Untersuchungen wurde deshalb HMA-HMDTC zur Kollektorfällung verwendet.

Abb. 26 zeigt für die untersuchten Elementspuren die Abhängigkeit der Anreicherungsausbeute vom Fällungs-pH-Wert. Dazu wurden die aus dem Glasaufschluß resultierenden Spurenlösungen (pH-Wert etwa 1) mit HCl bzw. NH_4OH -Lösung auf die entsprechenden pH-Werte eingestellt (Glaselektrode). Zur Anreicherung wurden jeweils 1,5 mg Mo mit 150 mg HMA-HMDTC bei Raumtemperatur gefällt. Die Chelatniederschläge wurden nach einer Reaktionszeit von 15 - 20 min abfiltriert (Cellulosenitratfilter, 3 μm Porenweite). Anschließend wurde entsprechend Kap. 6.3.2.3. weitergearbeitet.

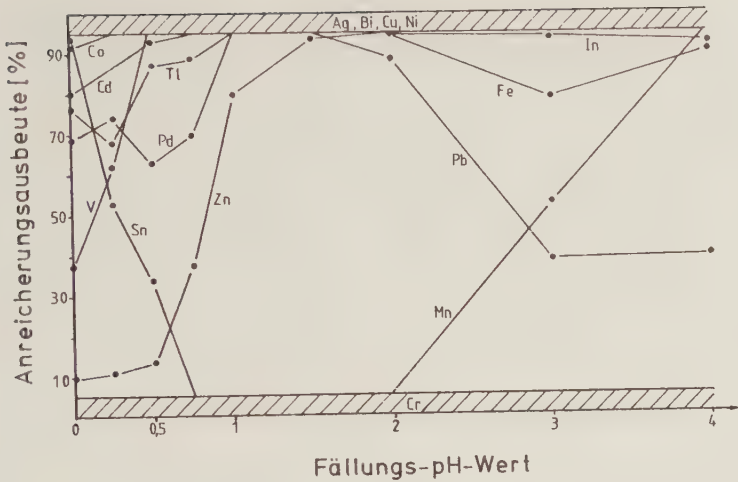


Abb. 26 Einfluß des Fällungs-pH-Wertes auf die Anreicherungsausbeuten

Wie aus Abb. 26 zu ersehen ist, steigt die Anreicherungsausbeute im pH-Bereich von 0 bis 1,5 für die meisten Elemente mit abnehmender Acidität an. Allein Zinn zeigt ein entgegengesetztes Verhalten - verursacht vermutlich durch die Bildung von kolloidem Oxidhydrat -. Hierdurch wird das Element nur in stark saurer Lösung quantitativ angereichert. Für das Kollektorelement Molybdän wurden im Bereich zwischen pH 0 und 1,5 Wiederfindungsraten von 92 bis 97 % ermittelt. Wird die Acidität der Lösung weiter verringert, so entstehen bei den untersuchten Spuren erneut Minderausbeuten z.B. bei Pb und Fe. Eine Ausnahme macht Mangan, das erst bei $\text{pH} \geq 4$ quantitativ angereichert wird. Da die Suspensionen bei Fällungs-pH-Werten $\leq 0,75$ nur äußerst schlecht zu filtrieren sind, ist damit ein pH-Bereich eng um pH 1,5 für die Anreicherung

der größtmöglichen Zahl von Elementen besonders günstig. Von den Haupt- und NebenkompONENTEN der hier infragestehenden Glasmatrix reagiert lediglich Arsen mit dem Fällungsreagenz. Entsprechend seinem Gehalt im Probenmaterial wären bei einer vollständigen Anreicherung aus 5 g BK 7-Glas etwa 7,5 mg As im Spurenkonzentrat zu erwarten. Die tatsächlich mitgefällten Anteile sind jedoch wesentlich kleiner und zudem stark pH-abhängig (Abb. 27): Bezogen auf die Ursprungsmenge nimmt die Anreicherungsausbeute von etwa 30 % bei pH 0 auf 1,5 % bei pH 4 ab. Dieses Verhalten kann durch die hohe Stabilität der Hydroxo-Anionen des Arsen (V) erklärt werden, die in Konkurrenz zur Komplexbildung mit Dithiocarbamidat stehen.

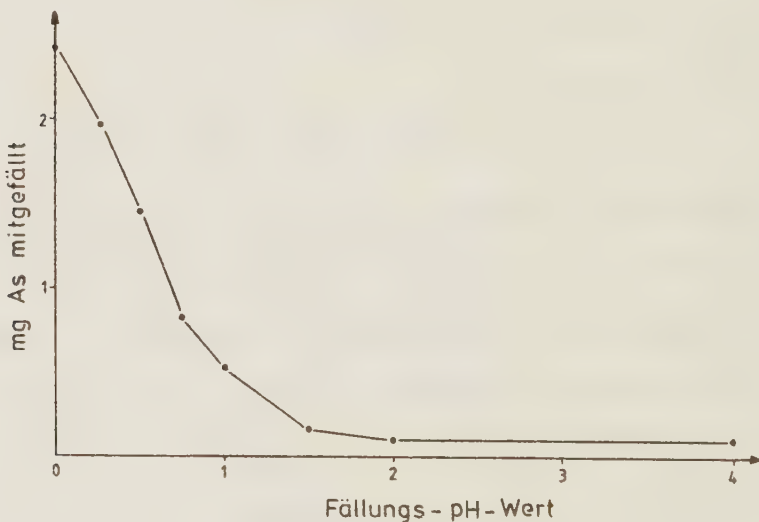


Abb. 27 pH-Einfluß auf die mitgefällte Arsenmenge

Insgesamt gesehen ist die Fällung bei pH 1,5 also als Optimum über praktisch alle Parameter des Anreicherungsverfahrens anzusehen: Hier wird die Mehrzahl der interessierenden Spuren quantitativ erfaßt, ohne daß störende Matrixbestandteile mit ins Spurenkonzentrat gelangen. Außerdem erhält man einen von der Masse her geringfügigen, gut filtrierbaren und auf dem Filter fest anhaftenden Niederschlag, was wesentliche Voraussetzungen für die Handhabung des Anreicherungsverfahrens sowie für die Möglichkeit einer problemlosen Spurenbestimmung durch Röntgen- und Atomabsorptionsspektrometrie sind.

7.2.2.2. Einfluß des Fällungsvolumens

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wurde die Spurenfällung jeweils in Lösungsvolumina von 70 - 80 ml durchgeführt. Die folgenden Untersuchungen dienten dazu, festzustellen, wie flexibel dieses Fällungsvolumen gehandhabt werden kann, ohne den Erfolg der Anreicherung zu beeinträchtigen. Dazu wurden die Proben im Anschluß an den Glasaufschluß und nach Abtrennung des Rückstands mit Wasser auf Volumina zwischen 80 und 400 ml verdünnt. Mit Ammoniak wurde auf pH 1,5 eingestellt; dann wurden 1,5 mg Mo in Gegenwart der Spuren mit 150 mg HMA-HMDTC ausgefällt. Filtration und Weiterverarbeitung der Proben erfolgten in der bereits beschriebenen Weise.

Während bei Proben mit Fällungsvolumina ≥ 400 ml erhebliche Filtrationsschwierigkeiten auftreten - hier fällt der Chelatniederschlag vermutlich schon so fein verteilt aus, daß die

Filterporen rasch verstopfen - konnte im Volumenbereich von 80 bis 300 ml in wenigen Minuten filtriert werden. Als volumenumabhängig in der Anreicherungsausbeute erwies sich neben den Elementspuren Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Pb und Pd (Abb. 28) auch das Kollektorelement Molybdän. Bei Ni, V und Tl findet man bei Volumina ≥ 250 ml eine Verschlechterung der Anreicherungsausbeuten. Zn wird bei jedem über 80 ml erhöhten Volumen mit zunehmend verminderter Ausbeute mitgefällt. Fällungsvolumina von 100 ml sollten deshalb möglichst nicht überschritten werden.

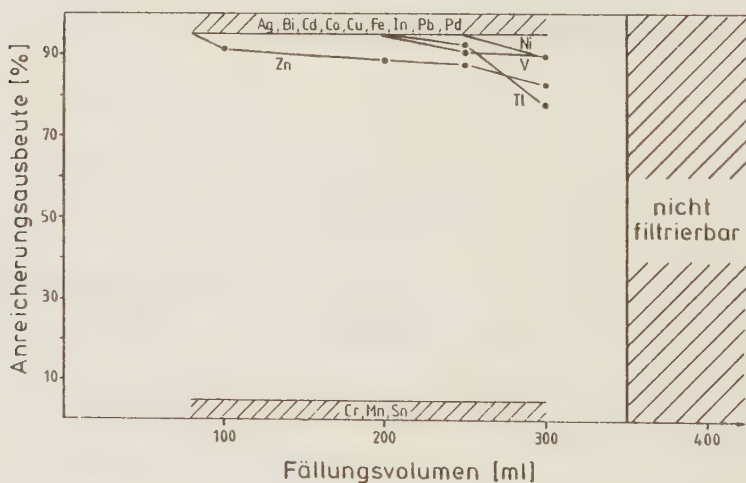


Abb. 28 Einfluß des Probenvolumens auf die Spurenanreicherung

7.2.2.3. Einfluß der Kollektorelementmenge

Als wünschenswert wird gewöhnlich diejenige Kollektormenge angesehen, die gerade so groß ist, daß die Spurenkomplexe mit maximalen Anreicherungsausbeuten mitgerissen werden. Da das Kollektorelement hier jedoch gleichzeitig als Innerer Standard bei der röntgenspektrometrischen Spurenbestimmung dienen soll, muß der Kollektor so hoch dotiert werden, daß eine gute Signalstatistik resultiert. Um ein Optimum für beide Forderungen zu finden, wurde der Molybdänzusatz zu den Aufschlußlösungen der BK 7-Einwaagen zwischen 0 und 4 mg variiert. Die weiteren Fällungsparameter wurden konstant gehalten (pH 1,5; Fällungsvolumen 80 ml; 150 mg HMA-HMDTC; 20 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur).

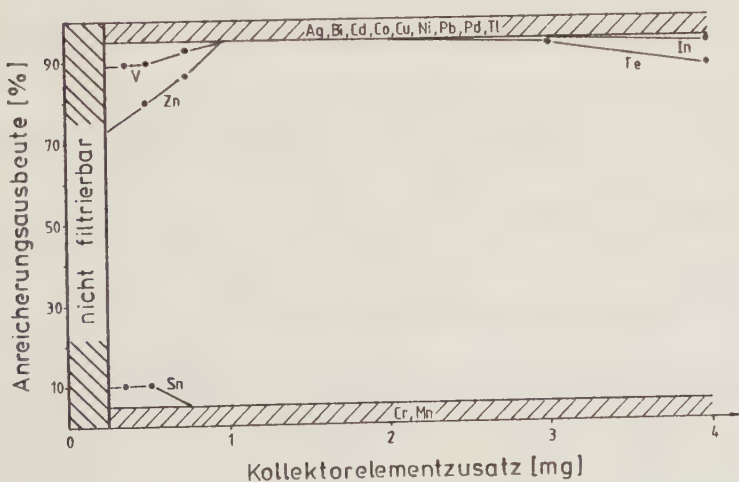


Abb. 29

Einfluß der Kollektorelementmenge auf die Spurenanreicherung

Die Ergebnisse zeigen zunächst deutlich, daß es bei diesen Proben notwendig ist, überhaupt einen Spurenfänger einzusetzen: Bei Fällungen ohne Mo als Kollektorelement erhält man lediglich einen weißen, unfiltrierbaren Niederschlag - vermutlich Anteile an Dithiocarbaminsäure. Ähnliches gilt für sehr geringe Mo-Zusätze; auch hier benötigt man unvertretbar lange Filtrationszeiten für die Probensuspensionen. Erst Molybdänmengen $\geq 0,35$ mg erbrachten brauchbare Arbeitsbedingungen. Abb. 29 gibt den Verlauf der Anreicherungsausbeuten in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge des Kollektorelementes wieder. Bereits mit 0,35 mg Mo wird die Mehrzahl der interessierenden Spuren quantitativ angereichert; V und Zn benötigen dazu 1 mg Mo. Oberhalb von 2 - 3 mg Mo kann es zu Konkurrenzreaktionen mit einigen Elementspuren kommen, die zu einer leichten Abnahme ihrer Anreicherungsausbeuten führen. Das Kollektorelement selbst wird im gesamten untersuchten Bereich konstant wiedergefunden. Da auch im Hinblick auf die Verwendung als Innerer Standard 1 mg Molybdän als optimal anzusehen ist, wurde an dieser Menge bei den weiteren Optimierungsversuchen festgehalten.

7.2.2.4. Einfluß der Fällungsreagenzmenge

Verglichen mit den im Aufschlußrückstand enthaltenen geringen Spuren Mengen verbraucht das Kollektorelement den weit überwiegenden Teil des Fällungsmittels. Es ist also sinnvoll, den Dithiocarbamidatzusatz auf die als optimal ermittelte Kollektorelementmenge abzustimmen. Dazu wurden Spurenfällungen bei pH 1,5 in 80 ml Probenvolumen durchgeführt. Den Aufschlußlö-

sungen, die mit jeweils 1 mg Molybdän dotiert waren, wurde HMA-HMDTC in Mengen von 0 bis 400 mg zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 18 min wurden die Niederschläge abfiltriert und wie beschrieben weiterbehandelt.

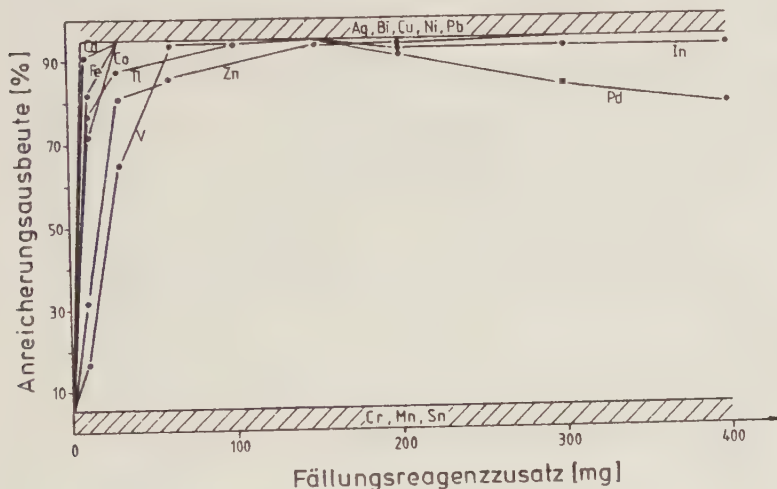


Abb. 30 Einfluß der Fällungsreagenzmenge auf die Spuren-anreicherung

Ohne Dithiocarbamidat einzusetzen, also allein durch die Filtration der Spurenlösung, konnte bei keinem Element eine meßbare Anreicherung erzielt werden. Auch Zusätze von 10 mg HMA-HMDTC bewirkten nur eine schwache Trübung der Lösung. Eine deutliche Niederschlagsbildung erhält man oberhalb von 30 mg HMA-HMDTC, wobei mit Mengen ≥ 300 mg schließlich auch Dithiocarbaminsäure zu größeren Anteilen ausfällt. Der pH-Wert der Lösung steigt dabei von 1,5 auf Werte zwischen pH 1,7 und 1,9 an. Damit ist die Grenze erreicht, nach der die gelösten

Fluorosilikat-Anteile des Aufschlußrückstands wieder auszufallen beginnen. Abb. 30 zeigt die Abhängigkeit der Anreicherungs- ausbeuten von der Fällungsreagenzmenge. Bereits 30 mg HMA-HMDTC reichen aus, um die Mehrzahl der Spuren quantitativ anzureichern. Für V, Tl und Zn, die nur schwache Dithiocarbamidat- komplexe bilden, werden allerdings Reagenzmengen von > 100 mg benötigt. Werden die Reagenzzusätze noch weiter erhöht, so führt die ausfallende Dithiocarbaminsäure beim Pd wieder zu einer Abnahme der Anreicherungsausbeute.



Abb. 31 Abhängigkeit der Mo-Anreicherung von der Fällungs-
reagenzmenge

In Abb. 31 ist der HMA-HMDTC-Einfluß auf den ausgefällten Kollektorelement-Anteil wiedergegeben. Man sieht, daß oberhalb von 100 mg Reagenz eine Verbesserung der Wiederfindungs- rate von 92 % für Mo nicht mehr erzielt wird. Das Matrixele-

ment Arsen nimmt dagegen mit steigendem Fällungsreagenz-Zusatz über den gesamten untersuchten Bereich in seiner mitgefällten Menge beträchtlich zu (Abb. 32).

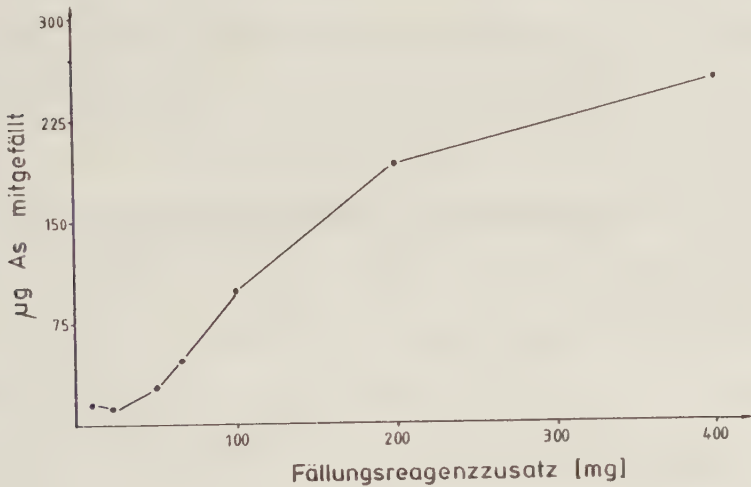


Abb. 32 Einfluß der Fällungsreagenzmenge auf die Arsen-Mitfällung

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurden HMA-HMDTC-Zusätze von 150 mg auch für die weiteren Versuche beibehalten. Das Fällungsreagenz wurde dazu als 1,5%ige Lösung verwendet, von der jeweils 10-ml-Aliquote in einem Guß zur Probenlösung gegeben wurden. Rühren der Lösung bei langsamem Reagenzzusatz begünstigt die Bildung von Dithiocarbaminsäure, was zu einer inhomogenen Verteilung des Spurenkonzentrats auf dem Filter und damit zu Fehlern bei der röntgenspektrometrischen Analyse führt. Ein Einfluß auf die Höhe der Anreicherungsausbeuten durch die Art der HMA-HMDTC-Zugabe konnte

nicht festgestellt werden.

7.2.2.5. Einfluß der Reaktionszeit

Bereits bei den Vorversuchen in matrixfreien Lösungen (Kap. 6.3.2.3.) wurde ermittelt, daß der Mo-DTC-Komplex erst nach einer bestimmten temperaturabhängigen Koagulationszeit einen Zustand erreicht, in dem er rasch und quantitativ abfiltriert werden kann. Wie sich zeigte, gilt dies auch für die Kollektorfällung in Aufschlußlösungen von BK 7-Glas: In der Zeit bis etwa 2 min nach Fällungsmittelzugabe läßt sich die Probenlösung zwar rasch durch das Filter saugen, der Niederschlag ist hier jedoch so fein verteilt, daß Filter mit 3 µm Porenweite die Partikel nur unvollständig zurückhalten. Dem entsprechend erhält man ähnlich große Minderbefunde für Kollektor und Elementspuren (Abb. 33). Interessant ist das Verhalten von Mn, das innerhalb dieser kurzen Reaktionszeit, trotz der unvollständigen Abtrennung des Niederschlages, zu etwa 30 % angereichert wird, während nach längerer Wartezeit nur noch <5 % Mn wiedergefunden werden. Vermutlich wird das schwache Mn-DTC-Chelat auf Reagenzzusatz zunächst gebildet, dann aber wieder zersetzt. Die Filtrierbarkeit der Suspension hängt im weiteren Zeitablauf von der Koagulation seiner Teilchen ab: 5 - 10 min nach der Reagenzzugabe verdichten sich die feinverteilten Partikel zu einem die Filterporen rasch verstopfenden unfiltrierbaren Niederschlag. Nach etwa 13 min ist eine Filtration überhaupt erst möglich; nach 16 min schließlich passieren die 80 ml der Suspension das Filter in 1 - 2 min, wobei außer Cr, Mn und Sn alle Elementspuren quan-

titativ angereichert werden. Eine weitere Verlängerung der Wartezeit führt zu keiner zusätzlichen Verbesserung im Filtrationsverhalten; die Ausbeute für Zn nimmt jedoch infolge der Zersetzung des nur mäßig stabilen Zn-DTC-Chelats rasch ab (Abb. 33). Die übrigen Spuren sowie das Kollektorelement Molybdän werden über den gesamten untersuchten Zeitraum mit konstanten Werten angereichert.

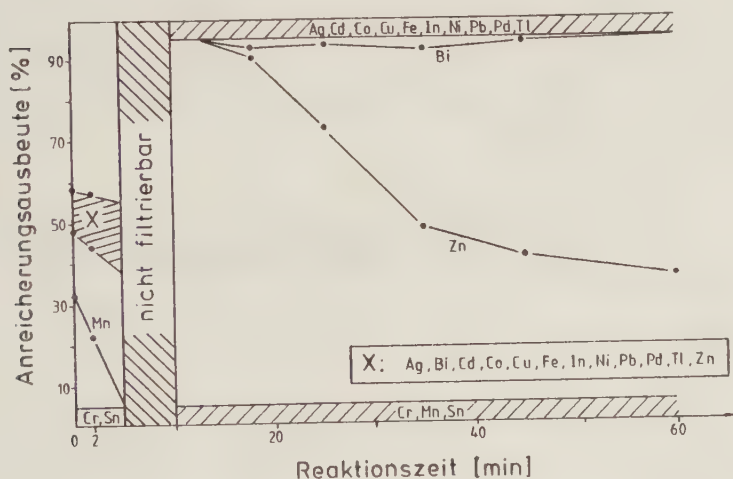


Abb. 33 Einfluß der Reaktionszeit auf die Spurenanreicherung

7.2.2.6. Einfluß der Reaktionstemperatur

Ähnlich wie die Reaktionszeit hat auch die Reaktionstemperatur einen beträchtlichen Einfluß auf die Filtrierbarkeit des Niederschlages sowie auf die Anreicherungsausbeuten der Elementspuren: Mit ansteigender Temperatur nehmen sowohl die Bildungs- als auch die Zersetzungsgeschwindigkeit für die Dithio-

carbamidatkomplexe zu (siehe Kap. 6.3.2.3.). Auch die Koagulation des Niederschlages beschleunigt sich mit der Temperatur. Bei den bisherigen Optimierungsversuchen wurde die Spurenfällung bei Raumtemperatur, d.h., im Bereich von 19 bis 21°C durchgeführt. Da die Lösungen schon bei Sonneneinstrahlung jedoch relativ stark erwärmt werden können, wurde der Temperatureinfluß auf die Spurenanreicherung zwischen 15 und 50°C näher untersucht. Nach der Fällungsmittelzugabe wurden die Suspensionen 16 min bei der Versuchstemperatur belassen. Diese Zeit reicht auch bei 15°C aus, um den Niederschlag genügend gut zu koagulieren, so daß er anschließend in 1 - 2 min abfiltriert werden kann.

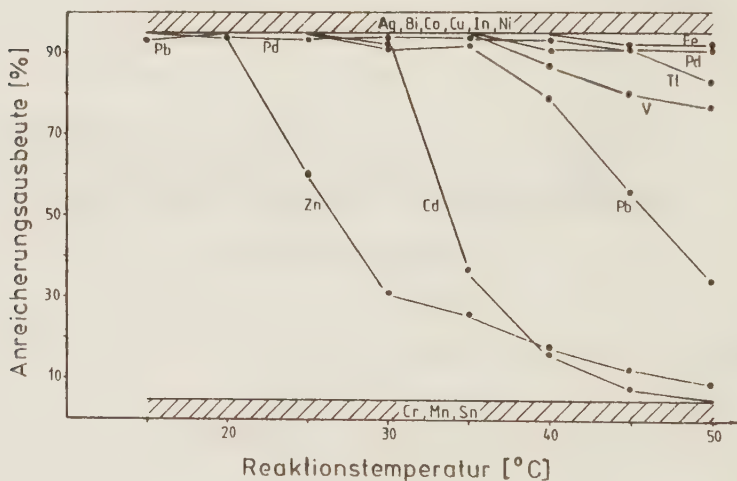


Abb. 34 Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Spurenanreicherung

Wie Abb. 34 zeigt, verursacht die Temperaturerhöhung bei einer

Reihe von Elementen eine starke Abnahme der Anreicherungsausbeute. Die Größe des Temperatureinflusses deckt sich dabei mit den bekannten Stabilitäten der Dithiocarbamidatkomplexe: So kann für die schwache Komplexe bildenden Elemente folgende Stabilitätsfolge bestätigt werden: $Zn < Cd < Pb < V < Tl$.

An den Anreicherungsausbeuten der übrigen Elemente erkennt man selbst bei 50°C noch keinen größeren Temperatureinfluß. Auch das Kollektorelement Molybdän wird über den gesamten Temperaturbereich konstant zu etwa 91 % angereichert. Dieser Befund unterscheidet sich deutlich von dem aus Voruntersuchungen zur Kollektorfällung in matrixfreien Spurenlösungen, wo bei Temperaturerhöhung auf 40°C die Mo-Anreicherung auf 1 % zurückgeht. Die höhere Stabilität des Mo-DTC-Komplexes in Lösungen der Glasmatrix hängt vermutlich mit der größeren Acidität dieser Lösungen sowie mit der Glasmatrix zusammen.

Ohne Beeinträchtigung der Ausbeuten gelingt die Spurenfällung im Temperaturbereich von 15 bis 20°C. Um diesen Bereich nicht zu überschreiten, wurden die Proben bei den folgenden Versuchen im Wasserbad auf 18 bis 19°C thermostatisiert.

7.2.2.7. Einfluß der Matrix

Die Gegenwart der aus dem Glasaufschluß resultierenden Komponenten beeinflusst die Leistungsfähigkeit und die Handhabung des Anreicherungsverfahrens in mehrfacher Hinsicht. Dies gilt für die Ausbeuten von Spuren und Kollektorelement sowie für die Blindwertbelastung der Spurenkonzentrate. Ein deutlicher

Unterschied zwischen realen Aufschlußlösungen und matrixfreien Spurenlösungen ist vor allem jedoch beim Filtrieren der daraus gefällten Chelatniederschläge festzustellen: Während sich matrixhaltige Suspensionen innerhalb von 1 - 2 min filtrieren lassen, beträgt die Filtrationszeit bei Abwesenheit von Glaskomponenten mindestens 10 min. Anhand von Modellproben, die aus den wasserlöslichen Salzen der Haupt- und Nebenbestandteile in den Mengenverhältnissen des Glases zusammengemischt wurden, konnte gezeigt werden, daß das unterschiedliche Filtrationsverhalten auf den die Koagulation des Niederschlages verbessernden hohen Elektrolytballast der Aufschlußlösungen zurückzuführen ist.

Die lange Filtrationsdauer bei matrixfreien Suspensionen bewirkt erwartungsgemäß starke Minderausbeuten für Zn (Anreicherungsausbeute ~ 30 %); Cr und Mn werden als Dithiocarbamate nicht angereichert, die übrigen Elemente werden quantitativ wiedergefunden. Auch die Wiederfindungsrate für das Kollektorelement verändert sich beim Wechsel der Matrix nicht.

Interessant verhält sich Zinn, das in matrixfreier Lösung mit Anreicherungsausbeuten > 95 % wiedergefunden wird; in Gegenwart der Glaskomponenten erhält man unter gleichen Bedingungen nur Werte von < 5 %. Möglicherweise spielen hierbei die zwei Wertigkeitsstufen des Elementes eine Rolle: Das als SnCl_2 eingesetzte Zinn wird durch Komponenten der Glasmatrix - vermutlich durch As(V) - zu Sn(IV) oxidiert und reagiert in dieser Form anders mit Dithiocarbamidat als das in rein wäßriger Lösung im zweiwertigen Zustand verbleibende

Element. Nähere Untersuchungen dazu wurden nicht durchgeführt.

7.2.3. Herstellung der Spurenkonzentrate für die Analyse durch Atomabsorptionsspektrometrie

Wie bereits erwähnt, wurde im Rahmen der Optimierungsversuche ausschließlich die Flammtechnik der AAS eingesetzt. Die den Glasproben zudosierten Spurenmengen wurden dazu so gewählt, daß für alle Elemente gut auswertbare Meßsignale resultierten. Zur Bestimmung der in BK 7-Glas enthaltenen Eigengehalte reicht die Empfindlichkeit der Flammen-AAS bei einer Reihe von Elementen jedoch nicht mehr aus. So wurden für Ag, Co, In, Pd, Tl und V die empfindlichere Graphitrohr-AAS, für Bi die Hydridtechnik eingesetzt. Wegen der höheren Anfälligkeit der Graphitrohr-AAS gegenüber Störkomponenten in der Probe waren jedoch einige Änderungen beim Auflösen von Filter und Chelatniederschlag notwendig. Die nach dem bisherigen Verfahren (Kap. 6.3.2.3.) in der Spurenlösung noch vorhandenen unvollständig zerstörten organischen Reste verursachen bei der Spurenbestimmung im Graphitrohr einen stark erhöhten Signaluntergrund und eine deutliche Streuung der Meßwerte: Organische Rückstände in wechselnden Anteilen führen zu Unterschieden in der Oberflächenspannung der Lösungen und bewirkten damit Unreproduzierbarkeiten bei der automatischen Probendosierung von nur 20 µl pro Bestimmung.

Zur möglichst vollständigen Mineralisierung aller störenden organischen Reste wurden Filter und Chelatniederschlag unter Erwärmen mit 2 ml 65%iger HNO_3 gelöst. Nach dem Abrauchen wur-

den die Proben erneut mit 1 ml HNO_3 aufgenommen und bis fast zum Sieden erhitzt. Dann wurden tropfenweise 300 μl 30%iges H_2O_2 zugesetzt. Nach Abklingen der mitunter heftigen Reaktion wurden die Proben vorsichtig bis zum feuchten Rückstand eingengt. Durch dreimaliges Abrauchen mit je 1 ml 23%iger HCl wurde der Rückstand, vermutlich Molybdänoxidhydrat, in eine lösliche Form überführt und mit 2%iger HCl auf ein Endvolumen von 2,0 ml aufgefüllt. Für die Bestimmung des Kollektorelementes Molybdän wurden Aliquote dieser Probenlösung einer zusätzlichen Behandlung mit 400 μl 65%iger HNO_3 und 400 μl 60%iger HClO_4 unterzogen.

Die Reduzierung der HCl -Konzentration in der Meßlösung von 10% (in den Vorversuchen) auf 2 % erwies sich als notwendig, um den durch Chlorid verursachten Einfluß auf die Flüchtigkeit der Spuren in der Graphitrohrküvette und damit auf die Höhe und Reproduzierbarkeit ihrer Signale zu verringern (Kap. 5.). Andererseits konnte auf den Einsatz von Salzsäure mit Rücksicht auf die Bleibestimmung in der Flamme nicht verzichtet werden, da andere Säuren, etwa HNO_3 und H_2SO_4 , bei diesem Element eine starke Signalbeeinträchtigung bewirken.

In chloridhaltigen Spurenlösungen wird außerdem lediglich die Bestimmung des Indiums gestört, das bereits bei 300°C als InCl_3 sublimiert, was auch bei optimierten Meßparametern an einer starken Streuung der Signale erkennbar ist.

Für die röntgenspektrometrische Spurenbestimmung konnte die bereits beschriebene Technik der Targetpräparation

- Anheften von Filter und Chelatniederschlag auf einen Plexiglasträger - auf die aus BK 7-Glas gewonnenen Konzentrate übertragen werden. Die mechanische Stabilität der Niederschläge war auch hier so groß, daß eine Fixierung mit Klebstoff an den unbedeckten Rändern des Filters ausreichte.

7.2.4. Meßbedingungen

AAS

Für die in BK 7-Glas durch Flammen-AAS bestimmbaren Elemente Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn konnten die in den Vorversuchen optimierten Meßbedingungen weitgehend übernommen werden. Die Gehalte an Fe und Zn lagen allerdings schon so hoch, daß es notwendig war, die Spurenlösung zu verdünnen (Zn, 1:20) bzw. unter unempfindlicheren Bedingungen zu messen (Fe, in Tab. 40 mit + gekennzeichnet). Der Molybdängehalt der Spurenkonzentrate wurde ebenfalls nach 1:20-Verdünnung (siehe Kap. 7.2.3.) in der Flamme bestimmt.

Der Bi-Gehalt der Spurenlösung sowie der mitgefällte As-Anteil wurden mit Hilfe der Hydridtechnik - nach Optimierung von Volumen und Acidität der Reaktionslösung, der NaBH_4 -Konzentration des Reduktionsmittels, der Durchflußrate für N_2 sowie der Ofentemperatur - ermittelt (Anhang, Tab.39). Um bei der Arsenbestimmung Fehler durch Unterschiede in der Wertigkeit bei Eich- und Analysenproben auszuschließen, wurde in allen Fällen mit KI in salzsaurer Lösung zu As(III) reduziert [110] .

Ag, Co, In, Pd, Tl und V sind in BK 7-Glas in so geringer Konzentration enthalten, daß sie auch nach Anreicherung nur durch Graphitrohr-AAS, nicht aber in der Flamme, bestimmt werden können (Meßparameter siehe Anhang, Tab. 41). Für jede Messung wurde ein Probenaliquot von 20 µl mit einem Dosierautomaten (AS 1, Perkin-Elmer, Überlingen) in das Graphitrohr eingebracht. Der Meßzyklus umfaßte die Schritte Trocknen, Veraschen, Atomisieren und Ausheizen. Während die Probenaliquote für die Bestimmung aller Spuren unter denselben Bedingungen im Graphitrohr eingetrocknet wurden, mußten Temperatur und Dauer für Veraschung und Atomisierung für jedes Element einzeln optimiert werden [60] (Anhang, Tab. 41). Im Hinblick auf möglichst hohe Meßempfindlichkeiten und um die Lebensdauer der Graphitrohrküvetten zu verlängern, wurden ausschließlich mit Pyrokohlenstoff beschichtete Rohre verwendet [111] (Angaben zur Beschichtung siehe Anhang, Tab. 42). So behandelte Küvetten wurden bei den hier untersuchten salzsauren Spurenkonzentraten erst nach etwa 200 Meßzyklen unbrauchbar. Bedingt durch Veränderungen der Rohreigenschaften infolge des Temperatursprunges zwischen Aufheiz- und Abkühlphasen, nimmt die Empfindlichkeit der Bestimmung innerhalb größerer Meßserien jedoch stetig ab. Dieses beobachtet man vor allem bei Elementen wie Co und V, die zu ihrer Bestimmung sehr hohe Atomisierungstemperaturen erfordern. Da die Empfindlichkeitseinbuße bei verschiedenen Graphitrohren uneinheitlich ist und außerdem stark von der Acidität der Meßlösung abhängt, wurde die Abnahme der Probensignale innerhalb größerer Meßserien durch mehrfaches Einfügen von Standardlösungen korrigiert.

Als besonders problematisch erwies sich die Bestimmung von Vanadium: Neben der beschriebenen Empfindlichkeitsabnahme neigt dieses Element in der vorhandenen Meßanordnung zu deutlichen "Memoryeffekten". Offensichtlich reicht die erzielbare Maximal-Temperatur des Ofens von etwa 2600°C nicht aus, um das Element schnell und quantitativ zu verdampfen. Die Ergebnisse für Vanadium sind deshalb nur als Schätzwerte anzusehen. Die Gehalte der Spurenkonzentratlösungen für Ag, Co und Pd liegen bereits im Bereich einer beginnenden Sättigung der Strahlungsabsorption, so daß diese Elemente in 1:3 verdünnten Lösungen bestimmt wurden. Bei Ag und Pd reicht dies aus, um mit linearen Funktionen kalibrieren zu können; für die Bestimmung von Co wurde im Bereich der Anfangssteigung einer auch hier noch leicht gekrümmten Eichkurve gemessen.

Zur Auswertung wurden die Signale der Flammen-AAS, Hydrid- und Graphitrohrtechnik über einen Schreiber registriert; die Spurengehalte wurden über die Peakhöhen ermittelt.

Röntgenspektrometrie

Die in Vorversuchen an Modellproben ermittelten Meßbedingungen konnten sowohl auf die PIXE-Spektrometrie als auch auf die Röntgenfluoreszenzanalyse der aus BK 7-Glas gewonnenen Spurenkonzentrate übertragen werden.

7.2.5. Arbeitsvorschrift

Unter Berücksichtigung aller Einflußparameter ergibt sich für die Bestimmung der Spurenverunreinigungen in BK 7-Glas folgendes optimiertes Verfahren:

Reagenzien

40%ige H_2F_2 , 65%ige HNO_3 , 23%ige HCl jeweils isotherm destilliert;

26%ige NH_4OH -, 30%ige H_2O_2 -Lsg. jeweils z.A. Qualität.

Molybdat-Lösung ($10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Mo}$): $1,84 \text{ g } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ werden zu 100 ml in Wasser gelöst.

HMA-HMDTC-Lösung: 1,5 g Hexamethylenammonium-hexamethylen-dithiocarbamidat werden zu 100 ml in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 50 mg Aktivkohle versetzt und 30 min gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle wieder abfiltriert.

Arbeitsvorschrift

5,00 g des auf Korngrößen $\leq 5 \text{ mm}$ zerkleinerten Glasmaterials (siehe Kap. 7.1.) werden in einen 70 ml Teflontiegel eingewogen und über Nacht mit 20 ml H_2F_2 und 5 ml HNO_3 behandelt. Das sich hierbei bildende Reaktionsprodukt wird umgerührt, die überstehende Säure wird abgeraucht. Nach erneutem Aufnehmen mit 5 ml HNO_3 wird der Abrauchprozeß wiederholt. Der trockene Rückstand wird mit 2 ml HCl und 40 ml Wasser aufgeschlämmt, die Suspension wird zum Sieden erhitzt und etwa 10 min bei Siedehitze belassen. Anschließend werden die Proben im Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Wenn sich der Rückstand

vollständig am Boden des Teflontiegels abgesetzt hat, wird die Aufschlußlösung dekantierend durch ein Cellulosenitratfilter (3 μ m Porenweite, zerlegbare Glasnutsche) filtriert. Der Rückstand wird mit 20 - 30 ml Wasser gewaschen, Filtrat und Waschfraktion werden gemeinsam in einem 250 ml Becherglas aufgefangen und auf etwa 80 ml mit Wasser ergänzt (Probenlösung).

Die Probenlösung wird im Wasserbad auf 18°C temperiert. Nach Zusatz von 100 μ l Molybdat-Lösung wird unter Rühren mit konzentriertem Ammoniak auf pH 1,5 eingestellt. Anschließend werden - ohne zu rühren - in einem Guß 10 ml HMA-HMDTC-Lösung zugesetzt; das Becherglas wird umgeschwenkt, die resultierende Suspension wird 16 min bei 18°C belassen. Nach Ablauf der Koagulationszeit wird der rotbraune Chelatniederschlag durch Membranfiltration (Cellulosenitratfilter, 3 μ m Porenweite; zerlegbare Glasnutsche) abgetrennt (Filtrationszeit 1 - 2 min) und mit wenig Wasser gewaschen.

Für die Bestimmung der Spurengehalte mit Hilfe röntgenspektrometrischer Meßverfahren wird das Filter an den nicht mit Niederschlag bedeckten Rändern mit einer dünnen Schicht Klebstoff (Technicoll V) auf einem gereinigten Plexiglasträger fixiert. Nach 2 - 3 h Trocknen im staubfreien Exsikkator ist die Probe meßfertig.

Zur atomabsorptionsspektrometrischen Spurenbestimmung werden Filter und Niederschlag in einem 10 ml Becherglas mit 2 ml HNO_3 unter Erwärmen gelöst. Die Säure wird bis zum feuchten

Rückstand abgeraucht und die Probe anschließend erneut mit 1 ml HNO_3 aufgenommen. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas abgedeckt und die Lösung vorsichtig bis wenig unterhalb des Siedepunktes erhitzt. Dann werden unter weiterem Erwärmen tropfenweise 300 μl H_2O_2 -Lsg. zugesetzt (Vorsicht - heftiges Aufschäumen !) Wenn die Reaktion abgeklungen ist, wird das Uhrglas mit 500 μl HNO_3 abgespült und die Lösung erneut bis zum feuchten Rückstand eingeengt. Dieser wird dreimal mit je 1 ml HCl aufgenommen, die Säure anschließend jeweils abgeraucht. Dabei ist darauf zu achten, daß die Wände des Becherglases bei jeder Säurezugabe gut abgespült werden. Der erhaltene Rückstand wird mit 200 μl HCl und 500 μl Wasser gelöst, die Lösung wird unter Rückfluß (Uhrglas) 2 - 3 min gekocht. Nach Abspülen des Uhrglases mit wenig Wasser wird die Lösung in einen 2 ml Meßkolben überführt. Unter Ausspülen des Becherglases mit Wasser wird bis zur Marke aufgefüllt. Die gut durchmischte Lösung wird in Portionen von 1400 μl (Flamme, Hydridtechnik) und 600 μl (Graphitrohr) geteilt, welche jeweils in PVC-Röhrchen überführt werden. Aus dem 1400- μl -Aliquot werden 100 μl entnommen und mit 1900 μl Wasser verdünnt (Zn-Bestimmung). Zu 200 μl des 600- μl -Aliquots werden 400 μl Wasser zugesetzt (Bestimmung von Ag, Co und Pd).

Zur Spurenbestimmung durch Flammen-AAS (Cd, Cu, Fe, Ni, Pb und Zn) wird die Injektionsmethode (Dosiervolumen 50 μl) benutzt. Bei Anwendung der Hydridtechnik (Bi) werden 40 μl , für die Graphitrohr-AAS (Ag, Co, In, Tl, Pd und V) 20 μl Probenvolumen je Bestimmung eingesetzt. Für jede Bestimmung werden Doppelmessungen durchgeführt.

7.2.6. Analysenergebnisse und Bewertung

Anreicherungsausbeuten und Elementgehalte

Die Höhe der Anreicherungsausbeuten für alle interessierenden Elementspuren bestimmt in starkem Maße die Güte des optimierten Verfahrens (Tab. 18). Entsprechende Daten erhält man in einfacher Weise durch Quotientenbildung aus den Steigungen zweier Eichzusatzgeraden ("Probenreihe" und "Vergleichsreihe"): Bei der "Probenreihe" wurden bekannte Spurenmenngen in ansteigender Dotierung einer Serie von Glaseinwaagen zugesetzt, während bei der entsprechenden Vergleichsreihe analoge Spurenzusätze den Konzentraten im Anschluß an den Anreicherungsschritt zugefügt wurden. Da eine genügend gute Isoformierung von Proben und Eichzusätzen erst durch eine Säurebehandlung von Filter und Chelatniederschlag zu erzielen war, wurde auf die röntgenspektrometrische Spurenbestimmung verzichtet; die Elemente wurden vielmehr mit Hilfe der jeweils geeigneten AAS-Techniken bestimmt. Dazu wurden die zudotierten Spurenmenngen auf den durchschnittlichen jeweiligen Eigengehalt in BK 7-Glas abgestimmt. Au, Hg und Pt blieben wegen der bereits erwähnten Analysenprobleme (Kap. 6.3.2.1.) unberücksichtigt.

Aus dem Ordinatenabschnitt der Eichzusatzgeraden für die "Probenreihe" wurden die Eigengehalte von BK 7-Glas bestimmt (Tab. 18). Lediglich die für Vanadium erzielten Meßwerte lagen unterhalb der Nachweisgrenze (siehe auch Tab. 21), so daß hier nur die aus den Blindwertstreuungen ermittelte Garantiegrenze für Reinheit [112] angegeben werden kann. Eine Prüfung

der Spurenkonzentrate auf Au und Pt zeigte, daß Platin zu-
mindest in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ -Mengen im Glas enthalten ist, Gold wurde
nicht nachgewiesen.

Element	Kalibrierumfang [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute [%]	Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
Ag	0,003 - 0,02	≥ 95	0,003
Bi	0,25 - 1,5	≥ 95	0,29
Cd	0,01 - 0,06	≥ 95	0,012
Co	0,009 - 0,06	≥ 95	0,009
Cr	0,2 - 1	≤ 5	-
Cu	0,2 - 1	≥ 95	0,28
Fe	10 - 30	≥ 95	10,4
In	0,006 - 0,030	≥ 95	0,006
Mn	0,4 - 1,6	≤ 5	-
Mn ⁺	0,4 - 2,0	≥ 95	0,44
Ni	0,2 - 1	≥ 95	0,18
Pb	2,5 - 12	≥ 95	2,9
Pd	0,015 - 0,08	91	0,017
Sn	2 - 10	≤ 5	-
Tl	0,004 - 0,02	≥ 95	0,004
V	0,05 - 0,2	≥ 95	0,04 *
Zn	10 - 30	≥ 95	10,9
* Garantiegrenze für Reinheit + bei pH 4 gefällt, die übrigen Verfahrensparameter unverändert			

Tab. 18 Anreicherungsausbeuten und für BK 7-Glas
ermittelte Spurengehalte

Um die Blindwertbelastung der Proben (Kontamination durch Reagenzien, Geräte und Arbeitsplatz) zu erfassen und um die Analysenwerte korrigieren zu können, wurde das vollständige Verbundverfahren mit allen Reagenzzusätzen, jedoch ohne Probenmaterial einzusetzen, durchgeführt. Diese Art der an sich unvollständigen Blindwertkorrektur konnte hier benutzt werden, da die Anreicherung der Elementspuren im vorliegenden Verfahren auch in wäßriger Lösung quantitativ ist (Kap. 7.2.2.7.). Die einzige Ausnahme macht Zink, das in matrixfreier Lösung nicht quantitativ und mit schwankender Ausbeute angereichert wird. Um auch hier den "wahren Blindwert" zu erhalten, wurde folgender Weg gewählt: Die für den Glasaufschluß benötigten Reagenzien H_2F_2 und HNO_3 wurden im Teflonbecher abgeraucht; der Rückstand wurde mit HCl aufgenommen und mit demjenigen Konzentrat vereinigt, das durch MoDTIC-Fällung in 80 ml Wasser und durch anschließende Säurebehandlung von Filter und Chelatniederschlag gewonnen wurde. Dabei zeigte sich jedoch, daß der Zn-Blindwert im Vergleich zum Zn-Gehalt des Glases so gering ist, daß auf das aufwendigere Korrekturverfahren verzichtet werden kann.

Da der hohe Zeit- und Probenbedarf für Eichzusatzprozesse den Einsatz jedes Analysenverfahrens in der Routineanwendung behindert, wurde kontrolliert, in welchem Umfang systematische Fehler zu erwarten sind, wenn die Spurenbestimmung anhand vorgefertigter Modell-Spurenkonzentrate kalibriert wird. Zur Erstellung solcher Modelle wurde wäßrigen Lösungen mit definierten Spurengehalten innerhalb des Kalibrierumfangs jeweils 1 mg Mo zum "Matrixausgleich" zugesetzt, wobei die

Acidität der Lösungen denen realer Konzentrate angeglichen wurde. Die Übereinstimmung der Analyseergebnisse aus dieser Kalibrierung mit denen aus dem Eichzusatzverfahren läßt sich anhand des Quotienten aus den Steigungen der zugehörigen Eichfunktionen beurteilen. Die errechneten Werte sind in Tab. 19 aufgeführt.

a) <u>Flamme und Hydridtechnik</u>							
Element	Bi	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
$\frac{dy}{dc}$ (Eichzusatz)	1,03	1,03	0,97	0,91	0,96	1,00	0,94
$\frac{dy}{dc}$ (Modell)							

b) <u>Graphitrohr-Technik</u>							
Element	Ag	Co	In	Pd	Tl	V	
$\frac{dy}{dc}$ (Eichzusatz)	0,90	1,05	1,42	0,58	1,47	0,59	
$\frac{dy}{dc}$ (Modell)							

Tab. 19 Leistungsvergleich der Kalibrierung nach verschiedenen Verfahren

Hinsichtlich der Leistungsfähigkeit der Kalibrierverfahren ist eine Unterteilung in 2 Elementgruppen sinnvoll:

1. Elemente, die mit der Flamme oder im Hydridsystem bestimmbar sind;

Hier weichen die Quotienten - abgesehen von Fe - nur geringfügig vom angestrebten Wert 1,0 ab, so daß unter Berücksichtigung der ermittelten Empfindlichkeit mit Modell-Lösungen kalibriert werden kann, die man für die Analyse

mehrerer Probenserien auf Vorrat herstellt.

2. Elemente, die in der Graphitrohr-Küvette zu bestimmen sind:

Wie Tab. 19 zeigt, unterscheiden sich die Steigungen der zwei Eichfunktionen im allgemeinen beträchtlich. Besonders problematisch ist hier, daß bereits geringe Änderungen in der Matrixzusammensetzung der Spurenkonzentrate einen erheblichen Einfluß auf die Signalhöhen ausüben können. Deshalb lassen sich die in Tab. 18 angegebenen Werte nicht als feste Größe in eine Korrekturrechnung einsetzen. Die Anwendung des Eichzusatzverfahrens ist hier also unumgänglich.

Präzision des Verfahrens

Die Präzision des Gesamtverfahrens und damit die statistische Schwankungsbreite der in Tab. 18 aufgeführten Elementgehalte wird durch den Schätzwert der relativen Standardabweichung einer größeren Zahl von Analysenwerten beschrieben.

$$s_r = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}}{\bar{x}}$$

$\bar{x}$ = Mittelwert der Meßwerte

x_i = Meßwert

n = Zahl der Messungen

Zur Ermittlung von s_r wurden 10 Glasproben dem vollständigen Verfahren aus Aufschluß, Anreicherung und AAS-Bestimmung unterzogen. Vanadium wurde zu $150 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ dotiert, da im Glas ein Eigengehalt nicht feststellbar war. Zur Berechnung wurden die Blindwert-korrigierten Höhen der AAS-Signale verwendet

(Tab. 20). Die Daten beziehen sich, mit Ausnahme der dotierten Vanadiumkonzentration, auf die in Tab. 18 angegebenen Elementgehalte des Glases. Die Aussagekraft des beim Vanadium ermittelten Wertes muß jedoch als sehr gering angesehen werden. Der hohe Memoryeffekt bei der Bestimmung dieses Elementes (Kap. 7.2.4.) führt zu einer starken Verfälschung der Signalhöhen. Die Wiederfindungsrate für das Kollektorelement Molybdän beträgt 95 % bei einer Standardabweichung von $s_r = 0,036$.

Element	rel. Standardabweichung s_r	
	Einzelproben (N=10)	Mischproben (N=10)
Ag	0,055	0,066
Bi	0,034	0,036
Cd	0,054	0,085
Co	0,061	0,056
Cu	0,042	0,028
Fe	0,012	0,019
In	0,12	0,11
Ni	0,033	0,036
Pb	0,011	0,013
Pd	0,064	0,061
Tl	0,069	0,075
V	0,04	0,05
Zn	0,019	0,014

Tab. 20 Daten zur Präzision des Verfahrens und zur Homogenität des untersuchten BK 7-Glases

In der bisherigen Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit wurde vorausgesetzt, daß die durch den Zerkleinerungsprozeß erzielte Homogenisierung des Glases ausreicht, um mit Einwaagen von 5 g repräsentative Proben zu erhalten. Zur Absicherung dieser Annahme wurde folgendermaßen verfahren: Neben den 10 Einzelproben für die Ermittlung der Standardabweichung des Verfahrens wurden 10 weitere Einwaagen aufgeschlossen. Nach Abtrennen des Rückstandes wurden die resultierenden Aufschlußlösungen hier jedoch vereinigt und gut durchmischt. Die erneute Aliquotierung ergab 10 "Mischproben". Diese wurden in gleicher Weise wie die Einzelproben weiterbehandelt; die zugehörigen Schätzwerte für die Standardabweichung sind ebenfalls in Tab. 20 aufgeführt. Ein paarweiser Vergleich mit den s_r -Werten der "Einzelproben" (F-Test) zeigt, daß auf einem Signifikanzniveau von 95 % Unterschiede nicht festzustellen sind. Damit kann angenommen werden, daß das Material zumindest nach dem Zerkleinerungsprozeß ausreichend homogen ist und Einwaagen von 5 g als repräsentativ für das Probenmaterial angesehen werden können.

Nachweisgrenzen des Verfahrens

Ein wesentliches Qualitätsmerkmal spurenanalytischer Verfahren ist die Aussage über die kleinste noch zweifelsfrei nachzuweisende Konzentration. Dieser Wert wird durch die Empfindlichkeit des Analysenverfahrens und durch die Schwankungen s_{B1} des Signaluntergrundes $\bar{x}_{B1}$ bestimmt. "B1" steht dabei für die Summe aus Blindwert, Verstärkerrauschen, Streustrahlung etc.. KAISER und SPECKER [112-114] definieren den aus

Untergrundrauschen und Blindwertschwankungen gewonnenen Meßwert an der Nachweisgrenze zu

$$\begin{aligned} \underline{x} &= \text{Meßwert an der Nachweisgrenze} \\ \underline{x} &= \bar{x}_{B1} + 3s_{B1} & \bar{x}_{B1} &= \text{mittlerer Blindwert} \\ s_{B1} &= \text{Standardabweichung des Blindwertes} \end{aligned}$$

Die dem Meßwert an der Nachweisgrenze entsprechende Konzentration erhält man aus der Eichfunktion. Um eine statistische Sicherheit von $S \sim 99\%$ zu erzielen, müssen mindestens 20 Blindproben analysiert werden. Sofern als Blindproben Modelle der Analysenproben eingesetzt werden, muß gewährleistet sein, daß diese in ihrem chemischen und physikalischen Reaktionsverhalten in allen Verfahrensschritten mit dem realen Probenmaterial übereinstimmen, daß Modell und Material also artgleich sind. Diese Forderung ist im strengen Sinne nur dann zu verwirklichen, wenn eine Modellsubstanz zur Verfügung steht, die in allen Haupt- und Nebenbestandteilen dem realen Material entspricht, die in Frage stehenden Elementspuren jedoch nicht enthält. Setzt man ferner voraus, daß "Querempfindlichkeiten" durch wechselseitige Einflüsse der Spuren nicht vorhanden sind, so mißt man bei der Analyse solcher Proben nur die durch Reagenzien und durch die Arbeitsplatzverhältnisse verursachten Kontaminationen sowie die verfahrensbedingten Einflüsse auf die Spurensignale.

Derartiges Probenmaterial steht allerdings nur selten für die Ermittlung von Gesamtblindwerten zur Verfügung. Meist

muß man sich, ohne Probenmaterial einzusetzen, auf die Erfassung allein der Reagenzienblindwerte beschränken. Dies führt dann zu mehr oder weniger vergrößerten Aussagen, da die Kontamination während der gesamten Handhabung des Probenmaterials im Analysenprozeß sowie alle Einflüsse der Matrix auf die Spurensignale unberücksichtigt bleiben.

Auch für den Glastyp BK 7 ist ein "spurenfrees" Probenmaterial natürlich nicht verfügbar. Um bei der Erstellung von Blindwertproben wenigstens im Anreicherungs-schritt eine dem realen Glas äquivalente Matrix zu erhalten, wurde folgender Weg gewählt: Jeweils 5 g BK 7-Glas wurden aufgeschlossen und die enthaltenen Elementspuren entsprechend der Arbeitsvorschrift zusammen mit Mo-DTC ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde aufgefangen, der Niederschlag verworfen. In der relativ stark sauren Lösung wird der bei der Spurenfällung nicht umgesetzte Anteil an HMA-HMDTC nach 2 - 3 h vollständig zersetzt. Damit gewinnt man eine - bezogen auf die zu untersuchenden Elemente - spurenfreie Glasmatrix. Dieser Lösung wurde die aus den Aufschlußsubstanzen gewonnene Reagenzienblindlösung zugesetzt. Die weiteren Verfahrensschritte (Spurenfällung in Gegenwart von Mo-DTC; Auflösen von Filter und Niederschlag; AAS-Bestimmung) wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Bereits an den Filtrationszeiten der Chelatniederschläge zeigte sich deutlich der Einfluß der Glasmatrix: Gegenüber 10 - 15 min bei den rein wäßrigen Blindwertproben ließen sich die matrixhaltigen Suspensionen in 1 - 2 min filtrieren, wobei hier auch das Zink quantitativ angereichert wird. Ebenso entsprechen die mitgefällten Anteile des Matrix-

elementes As sowie die Ausbeute für das Kollektorelement Molybdän den Werten, die bei der Anreicherung aus realen Glasproben gefunden wurden. Bei diesem Verfahren der Blindwertbestimmung bleiben somit nur der Einfluß der Glasmatrix auf den Probenaufschluß sowie mögliche Kontaminationen beim Zerkleinern des Glases unberücksichtigt.

Element	Kalibrierumfang [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute [%]	Nachweisgrenze ($3s_{\text{Bl}}$, $N=20$) [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
Ag	0,002 - 0,008	94	0,0008
Bi	0,02 - 0,08	≥ 95	0,002
Cd ⁺	0,02 - 0,08	≥ 95	0,005
Co	0,004 - 0,016	≥ 95	0,0009
Cu	0,02 - 0,08	≥ 95	0,01
Fe	0,2 - 0,8	≥ 95	0,1
In	0,004 - 0,016	≥ 95	0,004
++Mn ⁺	0,4 - 1,0	≥ 95	0,04
Ni ⁺	0,06 - 0,24	≥ 95	0,04
Pb ⁺	0,2 - 0,8	≥ 95	0,1
Pd ⁺	0,004 - 0,016	≥ 95	0,0005
Tl	0,002 - 0,008	89	0,001
V ⁺	0,02 - 0,08	≥ 95	0,02
Zn	0,2 - 0,8	≥ 95	0,1
+ s_{Bl} aus dem Rauschen der Basislinie bestimmt			
++ aus der Anreicherung bei pH 4 abgeschätzt			

Tab. 21 Nachweisgrenzen des Verbundverfahrens aus Aufschluß, Anreicherung und AAS-Bestimmung

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurden 20 Proben in der oben beschriebenen Weise hergestellt und durch AAS analysiert. Mit Hilfe entsprechend behandelter Eichproben wurden die Kalibrierfunktionen ermittelt und die Nachweisgrenzen berechnet (Tab. 21). Bei einigen Elementen waren sich signifikant aus dem Apparaterauschen abhebende Blindwertsignale nicht festzustellen. Hier wurde das Rauschen der Basislinie als Ersatz für die "Gesamtstandardabweichung" benutzt. Zur Kontrolle des Anreicherungs Erfolges wurden in diesem sehr niedrigen Konzentrationsbereich auch die Ausbeuten der Elemente überprüft (Tab. 21).

Kontrolle der Richtigkeit der Analysenergebnisse

Für jedes neu entwickelte Verfahren muß sichergestellt werden, daß die erzielten Ergebnisse frei von systematischen Fehlern sind. Hierfür bietet sich vor allem die Analyse zertifizierter Referenzmaterialien an. Für optische Gläser mit ihren meist sehr geringen Spurengehalten stehen dazu allerdings nur wenige Standardproben im Handel zur Verfügung. Hinzu kommt, daß unter "Glas" verschiedenartigste Matrixzusammensetzungen verstanden werden, so daß die wenigen Referenzmaterialien meist keineswegs mit dem im Einzelfall zu untersuchenden Probenmaterial artgleich sind. Andererseits ist es aus Kostengründen auch für die Zukunft praktisch ausgeschlossen, bei der Vielzahl der unterschiedlichen Glassorten jeweils geeignete Materialien zu zertifizieren. Als Alternative bleibt deshalb der Versuch, die Analysenergebnisse mit Hilfe einer zweiten, in möglichst vielen Verfahrensschritten unabhängigen Methode zu verifizieren. Erfolgt die-

se zweite Analyse zusätzlich noch in einem anderen Laboratorium, so können weitere bisher nicht erkannte Fehlerquellen ausgeschlossen werden.

a) Bestimmung der Spurengehalte unmittelbar aus der Glas-
Aufschlußlösung-----

Bei der Kontrolle der in Tab. 18 angegebenen Spurengehalte wurde zunächst der Teilschritt "Anreicherung" im Verbundverfahren überprüft. Die Aufschlußlösungen der Glasproben wurden dazu auf ein möglichst geringes Volumen eingeeengt und ohne weitere Anreicherung durch AAS analysiert. Die Kalibrierung erfolgte auch hier durch Eichzusatz. Außer Einwaagen von 5 g wurden auch Proben von 1 g Glas untersucht, deren Aufschlußrückstände zu 50 ml in 1 N HCl vollständig gelöst werden konnten. Die beim sonst notwendigen Abtrennen des Rückstandes möglichen Fehlerquellen wurden dadurch ausgeschlossen. Während des Einengens der Aufschlußlösung beginnt jedoch bereits bei 20 bis 30 ml Lösungsvolumen die Ausfällung eines weißen Niederschlages. Insgesamt wurde soweit eingeeengt, daß Restlösung samt Niederschlag und Waschlösung zu 10,0 ml aufgenommen werden konnten. Um daraus klare Lösungen für die AAS-Bestimmung der Spuren zu erhalten, wurden alle Proben etwa 20 min zentrifugiert. Der hohe Salzballast der überstehenden Lösungen ließ allerdings nur die relativ störungsfreien Bestimmungen durch Flammen-AAS und Hydridtechnik zu. Bei Graphitrohranalysen wurden so hohe Untergrundsignale (Extinktion > 1) erzeugt, daß eine vollständige Korrektur durch D_2 -Kompensation nicht mehr möglich war. Die für 1 g sowie für 5 g Probeneinwaagen er-

mittelten Spurengehalte sind in Tab. 22 aufgeführt.

Element	5 g Einwaage		1 g Einwaage
	Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Nachweisgrenze [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
Bi	0,38	0,03	0,36
Cu	0,29	0,1	0,36
Cd	0,04*	0,02	-
Fe	12,3	0,5	12,2
Mn	0,17	0,08	-
Ni	0,2	0,2	-
Pb	4,3	0,7	4,6
Zn	10,8	0,2	10,9
* Garantiegrenze für Reinheit			

Tab. 22 Spurengehalte und Nachweisgrenzen
AAS-Analyse der eingeeingten Glas-Aufschlußlösung

Die für 1 g und 5 g Einwaagen ermittelten Spurengehalte zeigen eine befriedigende Übereinstimmung, so daß angenommen werden kann, daß beim Abtrennen des Rückstandes Elementverluste nicht entstehen. Verglichen mit den nach Anreicherung gewonnenen Werten (Tab. 18) ergeben sich für die direkt analysierten Proben allerdings leicht höhere Gehalte, was vermutlich auf den auch bei der Flammen-AAS nicht vollständig korrigierbaren unspezifischen Untergrund zurückzuführen ist. Da die Lösungen der Blindproben nicht mit einer den Analysenproben entsprechenden Matrix belastet sind, bleibt dieser Anteil unberücksichtigt und verfälscht das Ergebnis zu höheren Werten.

Die Vorteile der Anreicherung werden aus den in Tab. 22 mit angegebenen, allerdings nur grob abgeschätzten Nachweisgrenzen für die unmittelbare Analyse der Aufschlußlösung erkennbar: Sie sind im Vergleich zu den nach Anreicherung erzielbaren Werten (Tab. 21) durchschnittlich um den Faktor 4 bis 10 schlechter.

b) Referenzanalysen mit Hilfe eines unabhängigen Verfahrens

Um weitere unabhängig voneinander bestimmte Referenzwerte zu erhalten, wurden im analytischen Laboratorium der Glaswerke Schott, Mainz, Vergleichsmessungen an identischen Proben von BK 7-Glas durchgeführt. Für die Bestimmung wurden diejenigen Elemente ausgesucht - Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pd und Zn -, die zur Kontrolle der Glasherstellung routinemäßig untersucht werden und für die bewährte Analysenverfahren zur Verfügung stehen. Diese "Hausverfahren" des Routinelabors benutzten folgende Verfahrensschritte:

1 g Glaseinwaage; HF/HClO₄-Aufschluß; Extraktion mit NaDDTC und Methylisobutylketon (MIBK) (Fe, Co, Cu, Mn, Ni); Extraktion mit Dithizon und MIBK (Pd); Bestimmung der Spuren durch Graphitrohr-AAS unmittelbar aus dem organischen Extrakt; Direktbestimmung aus der Aufschlußlösung (Zn). Von der Analysenvorschrift der vorliegenden Arbeit sind die zur Kontrolle benutzten Verfahren bis auf den Bestimmungsschritt also weitgehend unabhängig.

Element	Referenzverfahren (Schott) Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Verbundverfahren Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
Co	0,017	0,009
Cu	0,32	0,28
Fe	9,7	10,4
Mn	0,39	0,44
Ni	0,22	0,18
Pd	0,005	0,017
Zn	10,5	10,9

Tab. 23 Spurengehalte in BK 7-Glas;
Vergleichswerte ermittelt im analytischen Laboratorium der Glaswerke Schott, Mainz

Die in Tab. 23 angegebenen Analysendaten sind mit den durch das Verbundverfahren ermittelten Werten in guter Übereinstimmung. Die Abweichungen liegen bei den meisten Elementen im Rahmen üblicher statistischer Meßwertschwankungen. Die etwas größeren Unterschiede bei Co und Pd müssen auf die Unsicherheit bei der Bestimmung sehr geringer Gehalte dieser Elemente z.B. durch Blindwerteeinflüsse zurückgeführt werden. Die Übereinstimmung der Elementgehalte, vor allem bei Fe, stärkt zugleich die Vermutung, daß die durch eine unmittelbare Analyse der Aufschlußlösung gewonnenen Werte tatsächlich durch den hohen Salzballast zu höheren Werten hin verfälscht sind (siehe Tab. 22).

c) Anwendung röntgenspektrometrischer Bestimmungsverfahren

Zur Kontrolle der Richtigkeit allein des Bestimmungsschrittes innerhalb des Verbundverfahrens wurden vergleichende Untersuchungen mit Hilfe der AAS, RFA und PIXE durchgeführt. Wie bereits an den Ergebnissen der Vorversuche (Kap. 6.3.2.3.; Tab. 15) zu erkennen war, reicht das Nachweisvermögen der röntgenspektrometrischen Verfahren allenfalls aus, um die in höherer Konzentration enthaltenen Elemente Bi, Cu, Fe, Ni, Pb und Zn zu erfassen. Dementsprechend bleiben die restlichen Spuren hier unberücksichtigt.

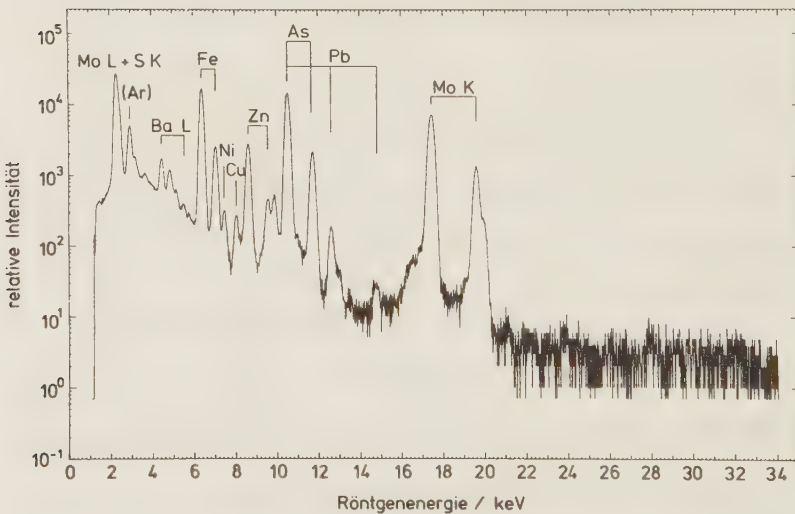


Abb. 35 PIXE-Spektrum des Spurenkonzentrats einer BK 7-Glasprobe

Für die Analysen wurde eine unter Anwenden des Eichzusatzverfahrens hergestellte Probenreihe (5 g Einwaagen; Aufschluß; Anreicherung; Targetpräparation für röntgenspektrometrische Bestimmungsverfahren Kap. 6.3.2.3.) zunächst durch RFA, dann durch PIXE analysiert. Abb. 35 zeigt das PIXE-Spektrum eines solchen Spurenkonzentrats. Aus einer weiteren Teilmenge des zerkleinerten Glasmaterials wurde eine Probenserie nach Aufschluß und Anreicherung durch AAS analysiert. Die Eichzusätze waren auf die jeweiligen Spurengehalte des Glases abgestimmt. In Tab. 24 sind die mit den 3 Verfahren ermittelten Gehalte einander gegenübergestellt. Für Bi wurden durch RFA Meßwerte unterhalb der Nachweisgrenze gefunden, so daß hier nur die Garantiegrenze für Reinheit angegeben werden kann.

Element	Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]		
	AAS	PIXE	RFA
Bi	0,33	0,44	0,8 *
Cu	0,22	0,22	0,20
Fe	10,1	9,7	10,2
Ni	0,21	0,20	0,19
Pb	2,7	2,8	2,7
Zn	11,1	10,8	11,6
* Garantiegrenze für Reinheit			

Tab. 24

Spurengehalte in BK 7-Glas;
Gegenüberstellung der Ergebnisse nach Bestimmung
der angereicherten Spuren durch AAS, PIXE und RFA

Die in Tab. 24 aufgeführten Ergebnisse stimmen jeweils gut überein, so daß der Schluß gezogen werden kann, daß durch die einzelnen Meßverfahren systematische Fehler in die Analysenergebnisse nicht eingetragen werden.

Neben den Elementgehalten wurden die statistischen Daten für das Verbundverfahren aus Aufschluß, Anreicherung und röntgenspektrometrischer Messung ermittelt.

Als Maß für die Präzision wurde die aus zwei Eichzusatzreihen ($n=5$ Proben; jeweils Doppelmessung) bestimmte Gruppen-Standardabweichung gewählt. Voraussetzung für die Anwendung dieser statistischen Größe ist die Konstanz der Absolutfehler über den zugrundeliegenden Konzentrationsbereich (Homoskedastizität). Eine Überprüfung mit Hilfe des Cochran-Testes [105] zeigte, daß die Forderung bei der RFA erfüllt ist, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen Intensitätsverteilung und Konzentration vorgegeben wird:

$$\frac{I_L}{I_0} = a + b \cdot C_L$$

I_L = Impulszahl des zu bestimmenden Elementes
 I_0 = Impulszahl des Inneren Standards
 C = Konzentration

Bei der PIXE-Spektrometrie muß ein "Wurzelausgleich" entsprechend folgender Formel durchgeführt werden [106] :

$$\sqrt{\frac{I_L}{I_0}} = a' + b' \cdot \sqrt{C_L}$$

Eine Erklärung für dieses gegenüber der RFA unterschiedliche Verhalten stellen die bei der Analyse von Spurenkonzentraten wesentlich geringeren Impulsraten der PIXE dar. Dementsprechend sind die Signalschwankungen hauptsächlich durch das Quantenrauschen bestimmt. Für die Meßwertstreuungen der RFA sind demgegenüber vor allem Instabilitäten der Geräteparameter verantwortlich. Für n untersuchte Proben und jeweils m Mehrfachmessungen ergibt sich für die Gruppen-Standardabweichung [107] :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{N - n}}$$

x_{ij} = Meßwert i der j-ten Gruppe
 $\bar{x}_j$ = Mittelwert der j-ten Gruppe
 N = Zahl aller Messungen

Nach Transformation von s in den entsprechenden Konzentrationswert erhält man die relative Standardabweichung durch Bezug auf die mittlere Konzentration $\bar{C}$. Für eine durch m_i Mehrfachmessungen bestimmte Konzentration gilt die folgende Formel für die relative Standardabweichung der Konzentration

$$s_r = \frac{s_0}{b} \cdot \frac{1}{\bar{C}} \cdot \frac{1}{\sqrt{m_i}} \quad \cdot \text{ lineare Funktion}$$

$$s_r = \frac{s_0}{b'} \cdot \frac{2}{\sqrt{\bar{C}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{m_i}} \quad \text{Wurzelausgleich}$$

Element	$\bar{C}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	rel. Standardabweichung s_r ($n=5; m=4$)		rel. Standard- abweichung s_r ($n=5; m=2$)
		PIXE	RFA	AAS
Bi	0,8	0,075	0,070	0,004
Cu	0,6	0,015	0,017	0,009
Fe	24	0,010	0,004	0,005
Ni	0,6	0,014	0,011	0,015
Pb	7	0,018	0,012	0,008
Zn	23	0,007	0,003	0,009

Tab. 25 Relative Standardabweichung bei Bestimmung der angereicherten Spuren durch PIXE, RFA und AAS

Bei einem Vergleich der mit diesem Verfahren für RFA und PIXE berechneten Standardabweichungen (Tab. 25) müssen die Werte in 2 Gruppen geteilt werden, und zwar in eine Gruppe mit den Elementen, die in höherer Konzentration vorliegen (Fe, Pb, Zn) sowie in eine weitere mit Elementen in niedriger Konzentration (Bi, Cu, Ni). Bei den Elementen der ersten Gruppe erzielt die RFA, verglichen mit der PIXE, deutlich bessere Werte, da sich hier die günstigere Zählstatistik auswirkt. Bei den in niedrigeren Konzentrationen vorhandenen Elementen tritt dagegen die durch den chemischen Prozeß der Probenpräparation bedingte relativ starke Streuung der Analysensignale in den Vordergrund; die reinen Meßwertschwankungen werden überdeckt. An den Werten dieser Elemente ist deshalb ein Unterschied in der Präzision beider Methoden praktisch nicht festzustellen.

Für einen Vergleich der röntgenspektrometrischen Präzision mit der der AAS wurden die Spurensignale zweier analog hergestellter Eichzusatzreihen in Flamme und Hydridtechnik gemessen. Zur Berechnung der Standardabweichung wurden jeweils die Meßwerte aus zwei Injektionen gemittelt (Tab. 25). Der Vergleich mit den röntgenspektrometrischen Daten zeigt, daß bei der Spurenbestimmung durch AAS Werte in ähnlicher Größe für die Standardabweichung erhalten werden. Ein starker Unterschied wird allein bei Bi gefunden, bei dem der untersuchte Konzentrationsbereich schon nahe an der Nachweisgrenze der röntgenspektrometrischen Verfahren liegt (Tab. 26).

Zur Ermittlung der Nachweisgrenzen wurde das bereits besprochene Verfahren zur Aufreinigung und Herstellung von Blindproben angewendet (Kap. 7.2.6.). Anhand von 10 Blindwerten wurden die Nachweisgrenzen ($3s_{Bl}$) abgeschätzt (Tab. 26).

Element	Nachweisgrenze [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$] ($3s_{Bl}$; N=10)	
	PIXE	RFA
Bi	0,1	0,4
Cu	0,02	0,06
Fe	0,2	0,1
Ni	0,02	0,03
Pb	0,1	0,6
Zn	0,05	0,1

Tab. 26

Nachweisgrenzen des Verbundverfahrens mit PIXE bzw. RFA als Bestimmungsmethode

Die durch PIXE-Spektrometrie erzielten Nachweisgrenzen sind mit denen der Flammen-AAS (Tab. 21) vergleichbar; die RFA-Werte liegen bei den meisten Elementen erwartungsgemäß etwas höher (siehe auch Kap. 6.3.2.2.).

7.3. Untersuchungen zum Glastyp HR 21

Im folgenden Teil der experimentellen Arbeit wurde versucht, das an BK 7-Glas entwickelte Verbundverfahren auf Glasmaterial des Typs HR 21 zu übertragen. Es handelt sich hierbei um ein reines Kalk-Natron-Silikat-Glas mit der in Tab. 27 angegebenen Matrixzusammensetzung. Gläser dieses Typs dienen zur Herstellung von Lichtleitfasern.

Bestandteil	Gehalt [%]
SiO_2	75
CaO	4
Na_2O	22
As_2O_3	< 0,2

Tab. 27 Zusammensetzung von Gläsern des Typs HR 21

Schon bei der Auswahl der Rohstoffe für dieses Glas, aber auch im Herstellungsprozeß, wird entsprechend den extrem hohen Reinheitsanforderungen streng darauf geachtet, daß eine Kontamination mit färbenden Elementspuren möglichst vermieden wird. So können im PIXE-Spektrum einer unmittelbar analysierten HR 21-Glasprobe (Abb. 36) keinerlei Nachweis-

linien solcher Elemente entdeckt werden (vgl. Abb. 21). Analog zum BK 7 enthält das Glas einen beträchtlichen Gehalt an As, was vor allem im Anreicherungs-schritt zu berücksichtigen ist.

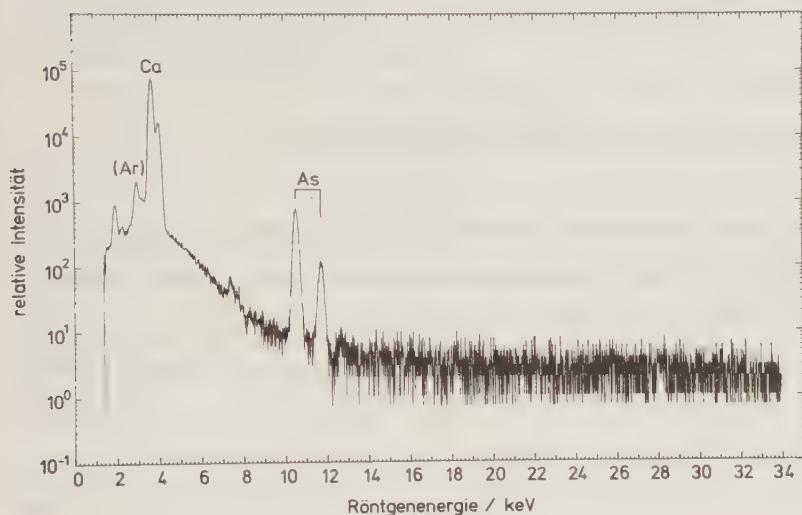


Abb. 36 PIXE-Spektrum von Glas des Typs HR 21

7.3.1. Aufschluß

Der an BK 7-Glas entwickelte Aufschluß mit $\text{H}_2\text{F}_2/\text{HNO}_3$ führte auch bei HR 21 (Probeneinwaage: 5 g) zu einem farblosen feinkristallinen Rückstand. Röntgenspektrometrische Untersuchungen deuten auf CaSiF_6 mit größeren Anteilen an CaF_2 hin. Trotz einer Behandlung mit verdünnter HCl war der Rückstand so feinkörnig, daß unvertretbar lange Filtrationszeiten

entstanden und eine Reihe von Elementen zu hohen Anteilen im Rückstand eingeschlossen blieben (Tab. 28). Auch eine Erhöhung der Acidität der zum Auskochen verwendeten Salzsäure brachte keine Verbesserung: Hierbei gingen zwar größere Anteile des Niederschlages in Lösung, fielen im nachfolgenden Anreicherungs-schritt aber wieder aus. Der Salzballast führte zu erheblichen Problemen bei der Spurenbestimmung; die Anwendung der Graphitrohr-AAS z.B. war durch den hohen unspezifischen Untergrund nahezu ausgeschlossen.

Element	Ag	Bi	Cd	Co	Cu	Fe	In	Ni	Pb	Pd	Tl	V	Zn
Wiederfindungsraten [%]	>95	69	94	>95	94	56	56	>95	59	92	>95	70	68

Tab. 28 Wiederfindungsraten der Elementspuren nach Behandlung des HR 21-Aufschlußrückstandes mit verdünnter HCl

Wegen dieser vermutlich auf unzersetztes CaF_2 zurückzuführenden Schwierigkeiten wurde der Aufschlußprozeß modifiziert. Da HR 21-Glas kein Kalium als Matrixbestandteil enthält, kann die das Fluorid nur unzureichend entfernende Salpetersäure durch höher siedende Perchlorsäure ersetzt werden; mit einem KClO_4 -Rückstand ist hier also nicht zu rechnen. Bei den nach Aufschluß von 5 g Glas verbleibenden Fluoriden sind jedoch mindestens 5 ml 70%ige HClO_4 erforderlich, um durch Abrauchen eine vollständige Umsetzung zu löslichen Perchloraten zu erzielen. Folgender Verfahrensweg erwies sich als geeignet:

5 g Glas werden über Nacht mit 20 ml 40%iger H_2F_2 und 5 ml 70%iger HClO_4 umgesetzt. Nach gutem Durchmischen wird die Hauptmenge der überstehenden Flußsäure bei einer Heizblocktemperatur von 140 - 150°C im Verlauf von etwa 3 h abgeraucht. Die Temperatur wird anschließend auf 180 - 200°C erhöht, wobei die Fluoride unter Aufschäumen mit der noch vorhandenen HClO_4 reagieren.

Ein technisches Problem ist die begrenzte thermische Belastbarkeit der zum Aufschluß erforderlichen Teflonbecher. Oberhalb von etwa 200°C beginnt das Material sich plastisch zu deformieren, und es wird von Perchlorsäure angegriffen. Bei Temperaturen bis zu 200°C bleibt die Umsetzung der Fluoride mit HClO_4 aber unvollständig, und die Entfernung der überschüssigen Perchlorsäure verläuft sehr zeitaufwendig. Um das Verfahren abzukürzen, wurde der Abrauchprozeß deshalb nach Wechsel des Gefäßmaterials von Teflon auf Duranglas zuende geführt. Die Proben wurden dazu nach etwa zweistündigem Abrauchen im Teflonbecher mit einer geringen Menge Wasser aufgenommen und in ein Becherglas gespült. Im ersten Abrauchschritt wird das Fluorid bereits soweit entfernt, daß ein Angriff auf das Glasgefäß nicht mehr zu beobachten ist. Nach nochmaligem Zusetzen von 2 ml HClO_4 wurden die Proben nun bis zur Trockene eingedampft. Der verbleibende weiße Rückstand ist in Wasser klar löslich. Gelegentlich auftretende an der Oberfläche schwimmende Feststoffpartikel wurden durch Membranfiltration (Cellulosenitratfilter, 3 μm Porenweite) abgetrennt. Die resultierende Lösung (~ 80 ml) ist soweit von Fluorid befreit, daß auch beim nachfolgenden Erhöhen des

pH-Wertes kein CaF_2 mehr ausfällt.

7.3.2. Spurenanreicherung aus der Aufschlußlösung

Wegen der Ähnlichkeit beider Glassorten in der Matrixzusammensetzung wurde erwartet, daß die Anreicherungsbedingungen problemlos zu übertragen seien. Erste Fällungsversuche an Aufschlußlösungen des HR 21-Materials zeigten jedoch, daß das Reaktionsverhalten des Kollektorelementes gegenüber BK 7-Lösungen deutlich verändert ist: Die Chelatreaktion des Molybdäns mit HMA-HMDTC verläuft in der schwach perchlorsäurehaltigen HR 21-Lösung trotz gleicher Fällungsparameter erheblich langsamer, als in der salzsauren Lösung nach dem BK 7-Aufschluß gefunden wird. Die gelb-grüne Zwischenstufe vor der Bildung des rot-violetten Mo-Dithiocarbamidatkomplexes (siehe auch Kap. 6.3.2.3.), die in BK 7-Lösungen innerhalb weniger Sekunden durchlaufen wird, bleibt beim HR 21 mehrere Minuten bestehen. Dieses veränderte Verhalten, das sich vermutlich durch das stärker oxidierende Medium erklären läßt, wirkt sich vor allem auf die Filtrierbarkeit der Chelatsuspensionen nachteilig aus. Deshalb wurden einige Parameter erneut optimiert, um die Koagulation des Niederschlages zu verbessern. Es zeigte sich, daß nach etwa 30 min Belassen der Proben im 19°C-Wasserbad nur noch 2 - 3 min für die Filtration benötigt werden. Temperaturschwankungen um etwa $\pm 1^\circ$ haben dabei keinen meßbaren Einfluß auf die Anreicherungsausbeuten, was an entsprechenden, den Eigengehalten des Glases angepaßten Spurenzusätzen überprüft wurde. Die weiteren Reaktionsparameter wurden zunächst von der BK 7-Analyse übernommen (1 mg Mo;

150 mg HMA-HMDTC; Fällungs-pH-Wert 1,5).

Element	Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungsausbeute [%]
Ag	0,02 - 0,1	94
Bi	0,04 - 0,2	> 80
Cd	0,002 - 0,010	$\geq$ 95
Co	0,003 - 0,012	$\geq$ 95
Cu	0,3 - 1,2	$\geq$ 95
Fe	0,4 - 2	94
In	0,004 - 0,02	> 90
Mn	0,02 - 0,1	$\leq$ 5
Ni	0,01 - 0,04	$\geq$ 95
Pb	2 - 8	$\geq$ 95
Pd	0,002 - 0,01	90
Tl	0,002 - 0,01	77
V	0,04 - 0,2	86
Zn	0,1 - 0,4	$\geq$ 95

Tab. 29 Anreicherungsausbeuten nach der Spurenfällung aus der Aufschlußlösung des HR 21-Glases (Fällung bei pH 1,5)

Wie Tab. 29 zeigt, werden bei der Mehrzahl der Elemente Anreicherungsausbeuten erzielt, die mit denen der BK 7-Analyse vergleichbar sind. Nur bei Tl ist die Ausbeute deutlich geringer. Der Minderbefund könnte darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil des Thalliums bei der Filtration als schwerlösliche Verbindung (TlCl ?) zurückgehalten wird. Verzichtet man auf den Filtrationsschritt, so steigt die Anreicherungsausbeute jedenfalls auf Werte über 90 % an.

Für Bi und In sind aufgrund starker Meßwertschwankungen nur sehr grobe Angaben über die Anreicherungsausbeuten möglich (siehe Kap. 7.3.3.).

Als einziges Element aus der hier untersuchten Spurenpalette wurde Mangan als Dithiocarbamidat erwartungsgemäß nicht angereichert. Dazu müßte der Fällungs-pH-Wert, wie bei der Analyse von BK 7 gezeigt wurde, deutlich angehoben werden. Anders als beim BK 7 ist eine pH-Erhöhung hier möglich, da nach dem $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -Aufschluß mit einer Niederschlagsbildung aus der Aufschlußlösung nicht mehr zu rechnen ist. Eine erneute Überprüfung der pH-Abhängigkeit der Anreicherungsausbeuten erbrachte die in Abb. 37 enthaltenen Werte. Die Daten für das Fällungsvolumen sowie für die eingesetzten Mengen an Kollektorelement und Fällungsmittel entsprachen denen der Arbeitsvorschrift für die Analyse von BK 7-Glas (Kap. 7.2.5.). Da der pH-Wert der schwächer sauren Lösungen (pH 3 und 4) - bedingt durch die Hydrolyse des Dithiocarbamidates - auf Fällungsmittelzusatz stark anstieg, mußte er mit einigen Tropfen Säure auf den eingestellten Wert jeweils zurückgedrängt werden.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, bleibt die Anreicherungs- ausbeute bei den meisten Elementen vom pH-Wert im untersuchten Bereich unbeeinflusst. Auch das Kollektorelement wird konstant zu etwa 90 % der eingesetzten Menge im Spurenkonzentrat wiedergefunden. Bei Cadmium allerdings nimmt die Ausbeute bei geringer Acidität der Lösung wieder leicht ab, während Mangan erst oberhalb von pH 3 nahezu quantitativ angereichert wird.

Die gefundenen Streuungen bei Bi und In sind vermutlich auf Meßwertschwankungen der AAS-Bestimmung zurückzuführen. Fällungen bei pH 3,5 wurden in weiteren Untersuchungen als optimal angesehen.

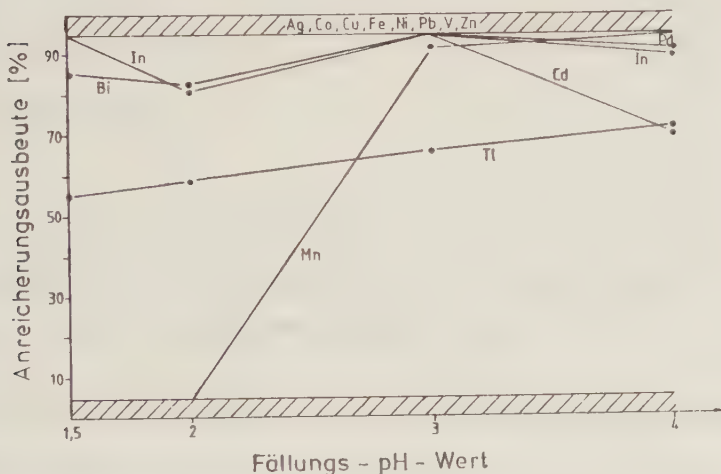


Abb. 37 Einfluß des Fällungs-pH-Wertes auf die Spurenanreicherung aus HR 21-Glas

Den pH-Einfluß auf die Mitfällungsrate des im Röntgenspektrum von HR 21-Glas deutlich nachzuweisenden Arsens zeigt Abb. 38.

Der Kurvenverlauf zeigt, daß die Stabilität der Oxoanionen des Arsens mit steigendem pH-Wert zunimmt; entsprechend geht die mitgefällte As-Menge deutlich zurück. Bezogen auf den Eigengehalt von etwa $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ verringert sich die Mitfällungsrate für As im untersuchten pH-Bereich von 6 auf 0,2 %. Die Erhöhung des Fällungs-pH-Wertes auf 3,5 ist also auch hinsichtlich

der Matrixbelastung des Spurenkonzentrats vorteilhaft.

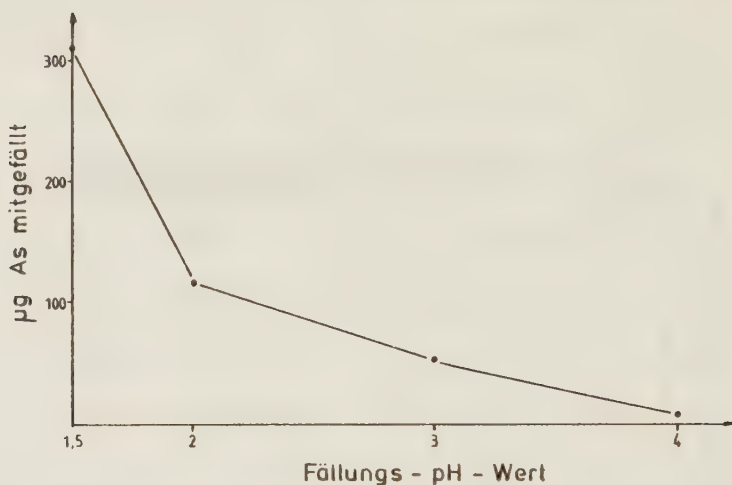


Abb. 38 pH-Einfluß auf die aus HR 21-Lösungen mitgefällte As-Menge

Ebenso günstig ist das Filtrierverhalten des Mo-DTC-Kollektors in dem untersuchten pH-Bereich: Schon nach 20 min Reaktionszeit ist der Niederschlag so weit koaguliert, daß die Suspension in 2 bis 3 Minuten filtriert werden kann; durch die Verkürzung der Standzeit wird auch die Ausbeute für Cadmium leicht verbessert.

Vergleicht man den Einfluß der HR 21-Glasmatrix auf Filtrierbarkeit und Spurenausbeuten gegenüber matrixfreien Spurenlösungen, so sind die Unterschiede nur unbedeutend: Die Suspensionen bei Fällungen aus matrixfreien Lösungen lassen sich in 5 - 10 min filtrieren; die für das Kollektorelement und

für die untersuchten Spuren erzielten Ausbeuten stimmen in beiden Fällungssystemen weitgehend überein. Für Tl wurde in matrixfreier Lösung allerdings eine nahezu quantitative Anreicherung (90 %) festgestellt, da der bei realen Glasproben nach dem Aufschluß notwendige Filtrationsschritt entfällt (siehe Seite 129).

7.3.3. Meßbedingungen

Zur Überführung der Chelatniederschläge in eine geeignete Meßform können die an BK 7-Glas entwickelten Techniken sowohl für die röntgenspektrometrische als auch für die atomabsorptionsspektrometrische Spurenbestimmung übernommen werden.

Die Eigengehalte an Ag, Cu, Fe, Pb und Zn sind bei HR 21-Glas noch so hoch, daß eine Bestimmung durch Flammen-AAS möglich ist. Cd, Co, In, Mn, Ni, Pd, V und Tl müssen dagegen im Graphitrohr gemessen werden. Um bei Cd, Mn und Ni mit linearen Eichfunktionen arbeiten zu können, wurden diese Elemente in 1:7 verdünnten Lösungen bestimmt. Die Meßparameter wurden weitgehend aus der Vorschrift für die BK 7-Analyse übernommen; wenn nötig wurden sie erneut optimiert. Entsprechende Angaben finden sich im Anhang, Tab. 40, 41.

Probleme ergaben sich bei der Bestimmung von Bi mit Hilfe der Hydridtechnik: Die Wiederholungsmessungen (Injektionsvolumen: 50 µl) an Spurenkonzentraten, die aus HR 21 Glasproben gewonnen wurden, lieferten im Gegensatz zu den matrixfreien

Eichlösungen in der Signalhöhe stark schwankende Werte. Man kann vermuten, daß das Spurenkonzentrat geringe Mengen an mitgefällten Matrixkomponenten enthält, die für die Störung verantwortlich sind.

Das mitgefällte Arsen wurde bei den Untersuchungen zu diesem Glastyp durch Flammen-AAS bestimmt (Meßbedingungen, Tab.40).

7.3.4. Arbeitsvorschrift

Reagenzien

40%ige H_2F_2 ; 65%ige HNO_3 ; 23%ige HCl jeweils isotherm destilliert

70%ige HClO_4 "suprapur"

26%ige NH_4OH -, 30%ige H_2O_2 -Lösung jeweils z.A. Qualität Molybdat- und HMA-HMDTC-Lösung entsprechend der Arbeitsvorschrift für die Analyse von BK 7-Glas (Kap. 7.2.5.).

Arbeitsvorschrift

5,00 g zerkleinertes Glas werden über Nacht in einem 70 ml Teflontiegel mit 40 ml H_2F_2 und mit 5 ml HClO_4 behandelt. Nach gutem Durchmischen des dabei gebildeten Fluoridrückstandes wird die überstehende Flußsäure verdampft (Heizblocktemperatur etwa 150°C , Zeitbedarf etwa 3 h). Die Proben werden anschließend etwa 2 h auf etwa 190°C erhitzt, wobei deutlich HClO_4 -Nebel entstehen. Unter Abspülen des Teflondeckels wird der feuchte Aufschlußrückstand in etwa 30 ml Wasser gelöst und in ein 250 ml Duran-Becherglas überführt. Nach Zu-

gabe von weiteren 2 ml HClO_4 wird diese zum Siedeverzug neigende Lösung bis zur Trockene langsam eingedampft. Der resultierende Rückstand wird in 50 ml Wasser unter Erwärmen gelöst. Noch vorhandene ungelöste Partikel werden durch Membranfiltration (Cellulose-Nitrat-Filter; 3 μm Porenweite) abgetrennt. Abschließend wird die Probenlösung mit Wasser zu etwa 80 ml ergänzt und im Wasserbad auf etwa 19°C temperiert.

Nach Zusatz von 100 μl Molybdat-Lösung wird mit Ammoniak auf pH 3,5 eingestellt. In einem Guß werden 10 ml HMA-HMDTC-Lösung zugegeben, wobei der pH-Wert auf Werte > 5 ansteigt. Durch tropfenweisen Zusatz von HClO_4 wird die Acidität der Lösung auf pH 3,5 erhöht (ständige Kontrolle über Glaselektrode). Nach 20 min wird der Niederschlag über ein Cellulose-nitratfilter (Porenweite 3 μm ; zerlegbare Glasnutsche) abgetrennt und mit wenig Wasser gewaschen. Der weitere Verfahrensweg zur Herstellung von Proben targets für die Röntgenspektrometrie sowie der Löseprozeß für Filter und Niederschlag für die AAS-Analyse entspricht der Arbeitsvorschrift für BK 7-Glas (Kap. 7.2.5.).

Zur Spurenbestimmung durch Flammen-AAS (Ag, Cu, Fe, Pb und Zn) und Hydridtechnik (Bi) werden Injektionsvolumina von je 50 μl des auf 2,0 ml aufgefüllten Spurenkonzentrats benutzt. Für die Bestimmung von Cd, Mn und Ni durch Graphitrohr-AAS werden 100 μl des Spurenkonzentrats zu 700 μl mit Wasser ergänzt. 20 μl davon werden als Proben aliquot für jede Bestimmung eingesetzt. Injektionsvolumina von 20 μl werden für die aus der verdünnten Probe zu bestimmenden Elemente Co, In, Pd, Tl und

V angewendet. Analysenergebnis ist jeweils ein über Doppelmessungen gemittelter Wert.

7.3.5. Analysenergebnisse und Bewertung

Anreicherungsausbeuten und Elementgehalte

Bei Anwendung der für HR 21-Glas optimierten Arbeitsvorschrift wurden die in Tab. 30 aufgeführten Werte für die Anreicherungs- ausbeuten sowie für die Elementgehalte des Glases ermittelt. Dazu wurden - analog zu BK 7 - zwei Eichzusatzreihen unter Einschluß bzw. Umgehen der Anreicherung sowie entsprechend hergestellte Blindwertproben benutzt (Bestimmungsverfahren: AAS). Cr und Sn wurden nicht mehr berücksichtigt, da sie nach Aussage der Voruntersuchungen unter den gegebenen Bedingungen nicht angereichert werden.

An den Werten der Tab. 30 ist zu erkennen, daß das HR 21-Material seinem Anspruch, ein besonders reines Glas zu sein, gerecht wird. Vor allem bei den färbenden Ionen liegen die Elementgehalte, verglichen mit denen in BK 7, durchschnittlich um einen Faktor 10 bis 20 niedriger. Neben den in der Tabelle angegebenen Elementen sind auch Au und Pt im Spurenkonzentrat nachzuweisen; die Gehalte dürften für beide Elemente im oberen $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ -Bereich liegen.

Die Bestimmung des Molybdäns in der Spurenlösung zeigte, daß mit 96 % eine dem Wert der BK 7-Analyse vergleichbare Wiederfindungsrate für das Kollektorelement erzielt wird.

Element	Kalibrierumfang [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute [%]	Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
Ag	0,05 - 0,2	94	0,047
Bi	0,04 - 0,16	> 80	-
Cd	0,003 - 0,015	≥ 95	0,003
Co	0,001 - 0,01	≥ 95	0,001
Cu	0,1 - 0,9	≥ 95	0,12
Fe	0,4 - 2	≥ 95	0,40
In	0,07 - 0,020	> 90	0,006*
Mn	0,02 - 0,1	≥ 95	0,015
Ni	0,01 - 0,07	≥ 95	0,011
Pb	35 - 100	≥ 95	34,9
Pd	0,002 - 0,010	≥ 95	0,003
Tl	0,002 - 0,008	~ 70	-
V	0,05 - 0,2	≥ 95	0,04 *
Zn	0,08 - 0,4	≥ 95	0,12 *
* Garantiegrenze für Reinheit			

Tab. 30 Anreicherungsausbeuten und für HR 21 ermittelte Spurengehalte

Für die Bestimmung von Bi und Tl muß das Verfahren - selbst nach sorgfältiger Optimierung - als ungeeignet angesehen werden. Die Diskrepanz zwischen einer nahezu quantitativen Anreicherung aus matrixfreien Lösungen und den starken Minderbefunden bei der Analyse von Glasproben verhindert beim Tl eine gesicherte Aussage über den Elementgehalt. Außerdem führten beträchtliche Blindwerte zu starken Meßwertstreuungen. Auch bei Bi waren reproduzierbare Ergebnisse nicht zu erhalten. Dies zeigt sich deutlich an der für einen dotierten

Spurengehalt von $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelten Standardabweichung s_r von $> 17 \%$. In den weiteren Untersuchungen zum HR 21-Glas wurden die beiden Elemente nicht mehr berücksichtigt.

Sind im Glas nur die mit der Flamme erfaßbaren Elemente zu bestimmen, so kann man auch bei HR 21 auf das Eichzusatzverfahren verzichten und stattdessen mit Modellproben, die in Säure- und Molybdängehalt angepaßt sind, kalibrieren. Die Übereinstimmung beider Kalibrierfunktionen kann Tab. 31 entnommen werden.

Element	Ag	Cu	Fe	Pb	Zn
$\frac{dy}{dc}$ (Eichzusatz)	0,93	1,01	0,77	0,93	0,96
$\frac{dy}{dc}$ (Modell)					

Tab. 31 Leistungsvergleich der Kalibrierung nach verschiedenen Verfahren

Nur beim Eisen treten deutliche Unterschiede in den Steigungen der Eichgeraden auf. Diese Diskrepanz, die abgeschwächt bereits beim BK 7 auftrat, ist vermutlich auf chemische Störungen durch organische Artefakte in der Flamme zurückzuführen. Der ermittelte Quotient ist jedoch ausreichend konstant, so daß eine entsprechende Korrektur zu richtigen Ergebnissen führt.

Für die nur durch Graphitrohr-AAS zu bestimmenden Elemente ist auch bei diesem Probenmaterial das Eichzusatzverfahren

unumgänglich.

Statistische Daten

Da sich das auf HR 21-Glas angewendete Verfahren in einigen Teilschritten deutlich von der BK 7-Analyse unterscheidet, wurden die statistischen Daten für die modifizierte Vorschrift neu bestimmt (Tab. 32). Die Standardabweichung für Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Pd wurde aus den Signalen der Eigengehalte ermittelt; für In und Zn wurden die in Tab. 32 angegebenen Gehalte dotiert. Vanadium wurde wegen der bereits diskutierten Analysenstörungen (siehe Kap. 7.2.4. und 7.2.6.) nicht untersucht.

Zur Ermittlung der Nachweisgrenzen wurden entsprechend Kap. 7.2.6. aufgereinigte Glaslösungen eingesetzt. Bedingt durch den höheren Fällungs-pH-Wert wurde der beim Aufreinigungsschritt nicht umgesetzte Anteil an HMA-HMDTC durch zusätzliches stärkeres Ansäuern der spurenfreien Lösungen zerstört. Eine Überprüfung ergab, daß die Anreicherungsausbeuten in diesem System mit den an realen Glasproben gewonnenen Werten übereinstimmen.

Ein Vergleich dieser Daten mit entsprechenden an BK 7-Glas ermittelten Werten ist nur bedingt möglich, da sich die Elementgehalte in beiden Glassorten meist sehr stark unterscheiden. So müssen für die Bewertung der bei HR 21-Glas zum Teil erheblich größeren Standardabweichung die geringe Konzentration der Elemente und der entsprechend größere Einfluß der

Blindwertschwankung berücksichtigt werden. Typische Beispiele dafür sind die Bestimmung von Fe und Zn durch Flammen-AAS sowie Ni und Co in der Graphitrohr-AAS. Die Nachweisgrenzen dagegen sind nahezu identisch, sofern bei beiden Verfahren dieselbe Bestimmungsmethode benutzt wird. Mit 2,5 % unterscheidet sich auch die für die Ausfällung des Kollektorelementes ermittelte Standardabweichung nur geringfügig von dem bei der BK 7-Analyse ermittelten Wert von 3,6 %.

Element	Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	relative Standard- abweichung s_r (N=13)	Nachweisgrenze ($3s_{B1}$; N=20) [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
Ag	0,05	0,038	0,01
Cd	0,003	0,061	0,0002
Co	0,001	0,20	0,0004
Cu	0,4	0,041	0,02
Fe	0,4	0,095	0,1
In	0,02	0,074	0,003
Mn	0,02	0,061	0,002
Ni	0,01	0,12	0,002
Pb ⁺	35	0,016	0,2
Pd ⁺	0,003	0,041	0,0006
V ⁺	-	-	0,02
Zn	0,15	0,088	0,06
+ s_{B1} aus dem Rauschen der Basislinie bestimmt			

Tab. 32

Statistische Daten des auf HR 21-Glas angewandten Verbundverfahrens aus Aufschluß, Anreicherung und AAS-Bestimmung

Richtigkeit der Analysenergebnisse

Auch bei diesem Glastype ist eine AAS-Bestimmung unmittelbar aus der eingeengten Aufschlußlösung (10 ml Meßvolumen) nur in der Flamme möglich; im Graphitrohr führt der hohe Salzbelast zu unkompensierbar hohen Untergrundsignalen (Extinktion > 1). Dementsprechend ist ein Vergleich mit den unter Ein-schluß der Anreicherung gewonnenen Werten nur bei den Elementen mit relativ hohen Gehalten wie Cu, Fe und Pb möglich (Tab. 33). Die Ergebnisse bestätigen die Werte des Verbundverfahrens.

Element	Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	
	mit Anreicherung	ohne Anreicherung
Cu	0,35	0,32
Pb	2,7	3,1
Fe	0,32	1,4 *
* Garantiegrenze für Reinheit		

Tab. 33 Spurengehalte in HR 21-Glas;
Gegenüberstellung von Ergebnissen des vollständigen
Verbundverfahrens und einer direkten AAS-Bestimmung
aus der Aufschlußlösung

Mit Hilfe der Röntgenspektrometrie kann wegen des geringen Nachweisvermögens dieser Methode ebenfalls nur eine geringe Zahl von Elementspuren bestimmt werden, wie auch aus dem PIXE-Spektrum einer angereicherten HR 21-Probe (Abb. 39) hervorgeht. Neben Fe, Cu, Ni, Zn und Pb wurde unerwartet auch Ti gefunden. Eine grobe Abschätzung über den Signalhöhenver-

gleich mit benachbarten Elementen liefert einen Wert von etwa 5 µg Ti. Nähere Untersuchungen zu diesem Element wurden jedoch nicht durchgeführt.

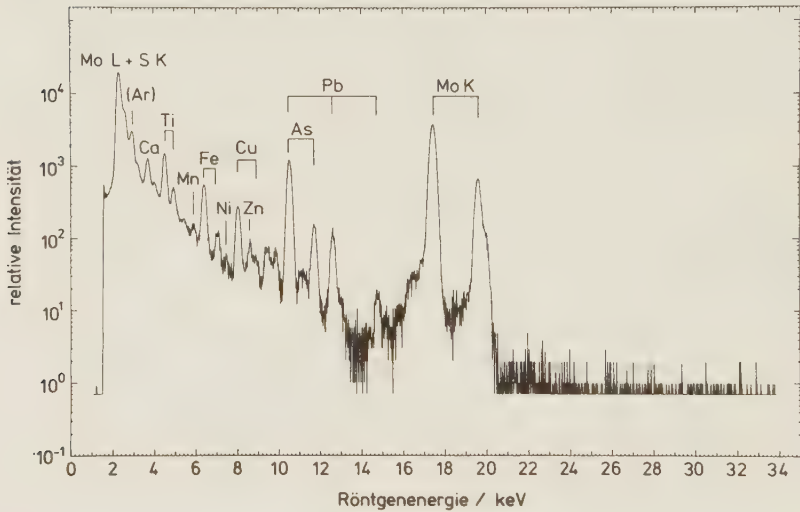


Abb. 39 PIXE-Spektrum des Spurenkonzentrats einer
HR 21-Glasprobe

Die durch PIXE und AAS ermittelten Elementgehalte (Tab. 34) zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung. Allein beim Eisen kommt es - vermutlich durch Blindwertschwankungen - zu größeren Unterschieden. Auf eine zusätzliche Bestätigung durch RFA wurde verzichtet.

Element	Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	
	AAS	PIXE
Cu	0,37	0,36
Fe	0,41	0,29
Ni	0,012	0,01
Pb	2,6	2,4

Tab. 34 Spurengehalte in HR 21-Glas;
Gegenüberstellung der Ergebnisse aus der Bestimmung
der angereicherten Spuren durch AAS und PIXE

Die vom Laboratorium der Schott Glaswerke, Mainz, ermittelten Referenzwerte zu diesem Glas sind in Tab. 35 aufgeführt. Dabei wurde das gleiche Material verwendet, dem auch die Werte in Tab. 30 zugrundeliegen. Die benutzten Analysenverfahren entsprechen denen für BK 7-Glas (Kap. 7.2.6.).

Element	Referenzverfahren (Schott) Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Verbundverfahren Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
Co	< 0,005	0,001
Cu	0,09	0,12
Fe	0,51	0,40
Mn	0,038	0,015
Ni	0,012	0,011
Pd	0,003	0,003
Zn	1,3	0,12

Tab. 35 Spurengehalte in HR 21-Glas;
Vergleichswerte des analytischen Laboratoriums
der Glaswerke Schott, Mainz

Durch die befriedigende Übereinstimmung auch bei den relativ niedrigen Elementgehalten des HR 21-Glases, kann die Richtigkeit der durch das Verbundverfahren ermittelten Werte als weitgehend abgesichert betrachtet werden. Der starke Unterschied der Zink-Werte muß wohl als Ausreißer angesehen werden. Eine mögliche Erklärung dafür sind hohe Zn-Blindwerte, die bei den Referenzanalysen das Ergebnis verfälscht haben könnten.

7.4. Untersuchungen zur Analyse von Bleiglas

Die bisher beschriebenen Untersuchungen beschäftigen sich mit Glassorten, deren Matrixbestandteile nicht oder in nur sehr geringem Umfang mit den zur Spurenanreicherung verwendeten Chelatbildnern reagieren. Im folgenden wurde getestet, ob das entwickelte Verbundverfahren - nach Vorschalten eines zusätzlichen Trennschritts - auch Glassystemen anzupassen ist, die den Spuren analoge chelatbildende Hauptbestandteile enthalten. Als Beispiel wurde ein hochreines Bleisilikatglas mit der in Tab. 36 angegebenen Zusammensetzung ausgewählt.

Bestandteil	Gehalt [%]
SiO_2	42
PbO	50
K_2O	7

Tab. 36 Zusammensetzung des untersuchten Bleisilikatglases (Schwerflint-Typ)

Die hohe Bleikonzentration dieses Glases schränkt eine unmittelbare röntgenspektrometrische Spurenbestimmung schon wegen der starken Absorption der Fluoreszenzstrahlung durch die Matrix ein. Gleichzeitig wird der im Röntgenspektrum interessante Energiebereich von 8 - 16 keV durch die intensiven Pb-L-Linien fast vollständig überdeckt (Abb. 40). Für die simultane PIXE-Spektrometrie muß außerdem die Energie der Anregungsstrahlung reduziert werden, da von der Meßelektronik nur eine begrenzte Gesamtzählrate verarbeitet werden kann. Dies wiederum führt zu einer zusätzlichen Reduzierung der Empfindlichkeit für die Spurenbestimmung. Die Abtrennung der Matrix Blei ist allein aus diesen Gründen schon unumgänglich.

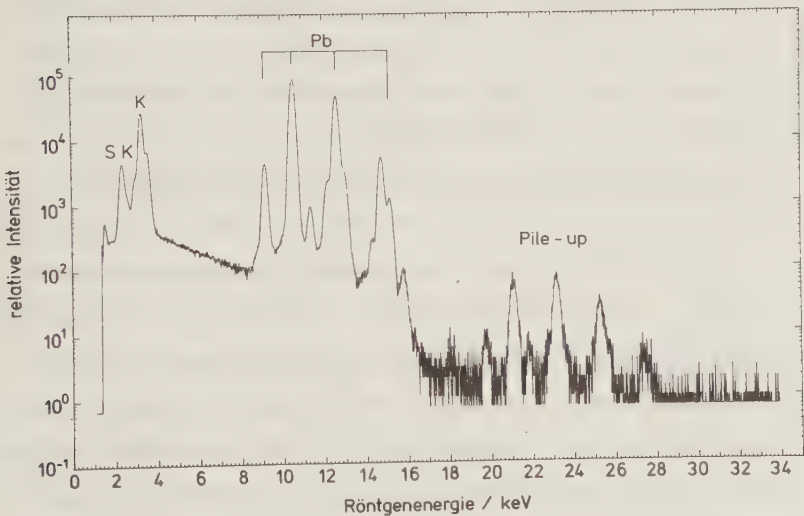


Abb. 40

PIXE-Spektrum von Bleisilikatglas

Auch die Übertragung der an BK 7- und HR 21-Glas entwickelten Arbeitsvorschrift auf Bleisilikatglas, ohne die Matrix Blei vorab zu entfernen, ist ausgeschlossen: Blei ist wegen seines 10^6 -bis 10^7 -fachen Überschusses und aufgrund der Stabilität seines DTC-Chelates eine so starke Konkurrenz zu den interessierenden Elementen, daß ein sinnvolles Verfahren zur Spurenanreicherung auf dieser Basis nicht zu erzielen ist. Erfolgversprechender ist ein Verfahren, bei dem nach Probenaufschluß die Matrix abgetrennt und die Spuren erst anschließend aufkonzentriert werden.

Nach Literaturangaben sind für die Abtrennung der Bleimatrix vor allem Fällungsverfahren mit Sulfat, Chlorid oder Nitrat als Fällungsmittel geeignet. In vergleichenden Untersuchungen von JACKWERTH [115] wurde dazu festgestellt, daß bei der Ausfällung von Bleisulfat bzw. von Bleichlorid eine Reihe von Elementspuren zu mehr oder weniger großen Anteilen mitgerissen und der Bestimmung entzogen werden. Nur die Fällung des Bleinitrats verläuft nahezu ohne Spurenverluste. Bei diesem Verfahren wird die abnehmende Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in Salpetersäure mit ansteigender HNO_3 -Konzentration ausgenutzt. Ähnlich wie Pb^{2+} verhalten sich nur noch Sr^{2+} und Ba^{2+} , so daß nahezu alle anderen Elemente durch Dekantieren der konzentrierten HNO_3 vom Niederschlag abgetrennt werden können. Im folgenden wurde versucht, den $\text{H}_2\text{F}_2/\text{HNO}_3$ -Aufschluß für Bleisilikatglas mit der Abtrennung des Bleis als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu kombinieren.

7.4.1. Aufschluß und Abtrennung der Matrix

Die ersten Schritte des Aufschlußverfahrens entsprechen der an BK 7-Glas entwickelten Technik: 5 g des zerkleinerten Pb-Glases (siehe Kap. 7.1.) werden über Nacht mit 20 ml 40%iger H_2F_2 und 5 ml 65%iger HNO_3 behandelt. Nach Abdampfen der überstehenden Säure wird der Rückstand erneut mit 5 ml HNO_3 abgeraucht. Das Reaktionsprodukt besteht überwiegend aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; nach Auswaschen des Bleinitrats mit Wasser bleiben jedoch - analog zum BK 7 - merkliche Mengen an K_2SiF_6 zurück.

Um bei der Abtrennung des Bleis Spureneinschlüsse zu vermeiden, muß der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Niederschlag langsam und möglichst grobkristallin ausgefällt werden. Um dies zu erreichen, wird der Aufschlußrückstand erneut in 40 ml 20%iger HNO_3 gelöst. Durch vorsichtiges Einengen dieser Lösung wird die Säurekonzentration stetig erhöht, wobei $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in der gewünschten Weise ausfällt. Bei Erreichen eines noch feuchten Kristallkonglomerates wird die Erwärmung durch Zufügen von 10 ml 65%iger HNO_3 unterbrochen. Um die Spuren quantitativ aus dem Niederschlag herauszulösen, wird die Suspension durchmischt und erneut leicht erwärmt. Zur möglichst weitgehenden Ausfällung des Bleinitrats werden die Proben schließlich in einem Eisbad abgekühlt. Durch Dekantieren läßt sich die überstehende HNO_3 fast vollständig abtrennen. Nach zweimaligem Wiederholen der Säureextraktion (10 + 5 ml 65%ige HNO_3 ; ohne Erwärmung) sind die Elemente quantitativ vom Niederschlag getrennt: Die Wiederfindungsraten für Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb,

Pd, Tl, V und Zn betragen > 95 %. Um die Spuren im vereinigten Extrakt störungsfrei durch AAS bestimmen zu können, wird die Salpetersäure bis zum feuchten Rückstand abgeraucht; der Rückstand wird zu 10,0 ml in Wasser gelöst.

Der Restbleigehalt der Spurenkonzentrate beträgt etwa 13 mg. Entsprechend der Ausgangsmenge von 2,4 g Blei in Einwaagen von 5 g Glas errechnet sich ein Trennfaktor von 185. Trotz der starken Reduzierung des Bleigehaltes verbleibt ein beträchtlicher Salzballast in der Lösung, da das beim Aufschluß gebildete K_2SiF_6 in konzentrierter HNO_3 löslich ist. Der hohe Salzballast führt erwartungsgemäß zu beträchtlichen Schwierigkeiten bei der AAS-Bestimmung der Spuren. Auf die Graphitrohr-AAS mußte z.B. wegen der starken unspezifischen Absorption vollständig verzichtet werden. Dementsprechend konnten zur Ermittlung der Wiederfindungsraten lediglich Spurensätze dotiert werden, die mit der geringeren Empfindlichkeit der Flammen-AAS zu bestimmen sind; die tatsächlichen Eigengehalte des untersuchten Reinstglases blieben dabei jedoch unerfaßt.

Versuche, den Kaliumgehalt des Spurenkonzentrats durch Ausfällung mit $HClO_4$ soweit zu reduzieren, daß eine störungsfreie Anwendung auch der Graphitrohr-AAS möglich wird, scheiterten an der Löslichkeit des $KClO_4$: Trotz Kühlung der Proben blieben etwa 40 % des Kaliums gelöst. Außer der Bleiabtrennung empfiehlt sich für die nachweisstarke Spurenbestimmung deshalb eine zusätzliche Chelatfällung der Elemente.

7.4.2. Anreicherung

Der im Spurenkonzentrat noch vorhandene Restbleigehalt ist so hoch, daß bei der Fällung mit Dithiocarbamidat auf ein zusätzliches Kollektorelement verzichtet werden kann. Es erwies sich sogar als notwendig, den Bleigehalt des Konzentrats durch Verringern der Salpetersäuremenge zur Extraktion des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Rückstands (Kap. 7.4.1.) auf wenige Milligramm zu begrenzen: Mit insgesamt 19 ml HNO_3 (2 x 7 ml; 1 x 5 ml) und durch sehr vorsichtiges Dekantieren konnte die ins Spurenkonzentrat gelangende Bleimenge auf 5 mg reduziert werden (Trennfaktor: 480).

Durch den Austausch des Kollektorelementes mußten die Parameter der Spurenfällung auf die Reaktion des Bleis abgestimmt werden. Dabei zeigte sich, daß ein filtrierbarer Pb-DTC-Niederschlag erst bei Fällungs-pH-Werten $\geq 3,5$ erhalten wird. Hier beginnt jedoch bereits die Ausfällung von K_2SiF_6 , so daß nicht verhindert werden kann, daß geringe Anteile davon ins Spurenkonzentrat gelangen.

Die zur Kollektorfällung eingesetzte HMA-HMDTC-Menge wurde gegenüber der bisherigen Vorschrift auf 200 mg erhöht; die anderen Reaktionsparameter konnten nahezu unverändert übernommen werden. Damit ergibt sich folgender Verfahrensweg:

Die nach Aufschluß und Pb-Abtrennung (Kap. 7.4.1.) erhaltenen HNO_3 -Extrakte werden vereinigt; die Salpetersäure wird abgeraucht. Der noch feuchte Rückstand wird unter leichtem Erwär-

men in 70 bis 80 ml Wasser gelöst. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 1,0 - 1,5 ein. Nach Temperieren auf 19°C wird mit Ammoniak auf pH 3,5 eingestellt. Auf Zusatz von 10 ml 2%iger HMA-HMDTC-Lösung fällt der weiße $\text{Pb}(\text{HMDTC})_2$ -Komplex sofort aus; er ist aber erst nach einer Standzeit von 20 min gut filtrierbar (Cellulosenitratfilter, 3 μm Porenweite; etwa 2 min Filtrationszeit).

Der Chelatniederschlag haftet genügend fest auf dem Filter, so daß für die röntgenspektrometrische Spurenbestimmung die Randfixierung des Filters auf einem Plexiglasträger mit wenig Klebstoff ausreicht (Kap. 6.1.).

Auch bei der Herstellung von Spurenkonzentratlösungen für die AAS-Bestimmung muß der hohe Pb-Gehalt berücksichtigt werden: Beim Zersetzen des Chelatniederschlages mit 2 ml HNO_3 fällt sofort Bleinitrat aus; wegen der Gefahr von Siedeverzügen kann die überstehende HNO_3 nur sehr vorsichtig bis zum feuchten Rückstand abgeraucht werden. Um die organischen Zersetzungsprodukte vollständig zu entfernen, werden die Proben - analog zu den Verfahren für BK 7 und HR 21 - mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ behandelt. Die verbleibende Säure wird erneut abgeraucht. Um den Einschluß von Spuren zu vermeiden, muß auch hier darauf geachtet werden, daß die Proben nicht vollständig zur Trockene eindampfen. Die Erwärmung wird deshalb durch Zusatz von 2 ml Wasser unterbrochen, solange der Rückstand noch feucht ist. Trotz Aufkochens gelingt es jedoch nicht, den Niederschlag vollständig in Lösung zu bringen. Deshalb wird die schwach salpetersaure Suspension nach etwa

10 min Kochen in einen 5 ml Meßkolben überführt und unter Ausspülen des Becherglases bis zur Marke aufgefüllt. Um eine klare Lösung zu erhalten, werden die Proben etwa 20 min zentrifugiert.

7.4.3. Ergebnisse

Die nach der Matrixabtrennung in der Probe noch verbleibenden 5 mg Blei werden durch die Kollektorfällung zu 95 % ins Spurenkonzentrat überführt. Davon sind etwa 300 µg - mit stark streuenden Werten - in gelöster Form in der Spurenlösung enthalten. Die restliche Bleimenge verbleibt ungelöst im Rückstand. Erwartungsgemäß wird auch das im Glas vorhandene Arsen ($0,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) durch den Anreicherungsprozeß deutlich vermindert: Im Spurenkonzentrat werden nur noch etwa 40 µg As gefunden.

In ersten Versuchen zur Ermittlung der Anreicherungsausbeuten wurden die Glasproben so hoch mit Spurenmengen dotiert, daß die Konzentrate durch Flammen-AAS analysiert werden konnten (Tab. 37).

Nach Tab. 37 liefert das Verfahren für die Mehrzahl der untersuchten Elemente befriedigende Ergebnisse; nur die Palladiumwerte streuen so stark, daß eine Aussage über die Anreicherungsausbeute nicht möglich ist. Vermutlicher Grund für die Streuungen ist die teilweise Reduktion des Palladiums zum Metall, verursacht durch organische Zersetzungsprodukte von Filter und Chelatbildner in der Spurenkonzentratlösung.

Element	Kalibrierumfang [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute [%]
Ag	1 - 3	93
Bi	10 - 30	93
Cd	0,5 - 1,5	≥ 95
Co	3 - 9	≥ 95
Cu	2 - 6	≥ 95
Fe	3 - 9	≥ 95
In	10 - 30	≥ 95
Mn	1 - 3	≥ 95
Ni	3 - 9	≥ 95
Pd	4 - 12	-
Tl	10 - 30	93
V	20 - 60	≥ 95
Zn	0,5 - 1,5	94

Tab. 37 Analyse von Bleisilikatglas;
Anreicherungsausbeuten bei Anwendung des voll-
ständigen Verbundverfahrens aus Aufschluß,
Pb-Abtrennung, Anreicherung und Flammen-AAS-
Bestimmung.

Die Ergebnisse zeigten allerdings auch hier, daß, abgesehen von Eisen, die Empfindlichkeit der Flammen-AAS bei den untersuchten Elementen nicht ausreicht, um die in Bleisilikatglas vorhandenen Eigengehalte zu ermitteln. Andererseits erbringt die Analyse des Spurenkonzentrats durch Graphitrohr-AAS bei allen Elementen nur stark streuende Ergebnisse. Offensichtlich enthalten die erwähnten Löserückstände bei den hier vorliegenden geringen Elementgehalten schon meßbare Einschlüsse. Ebenso ist nicht auszuschließen, daß der unvermeidbare Eintrag von K_2SiF_6 ins Spurenkonzentrat die stör-

empfindliche Graphitrohr-AAS unreproduzierbar beeinträchtigt. Die Eigengehalte sowie die Anreicherungsausbeuten in diesem Konzentrationsbereich können demnach nur als Schätzwerte angesehen werden (Tab. 38).

Element	abgeschätzter Spurengehalt [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute [%]
Ag	0,007	~ 75
Bi	-	≥ 95 ⁺⁺
Cd	0,007	~ 80
Co	0,003	~ 85
Cu	0,03	≥ 95
Fe ⁺	0,44	~ 87
In	-	≥ 95 ⁺⁺
Mn	0,01	≥ 95
Ni	0,01	≥ 95
Pd	-	~ 60 ⁺⁺
Tl	0,02	≥ 95
V	-	≥ 95 ⁺⁺
Zn ⁺	-	~ 90 ⁺⁺
+ durch Flammen-AAS bestimmt		
++ ausschließlich aus Eichzusätzen ermittelt		

Tab. 38 Analyse von Bleisilikatglas;
Abgeschätzte Spurengehalte und Anreicherungs-
ausbeuten

Entsprechend der hohen Reinheit des Glases reicht auch die Empfindlichkeit der röntgenspektrometrischen Analysenverfahren nicht aus, um eine größere Zahl von Elementen im Spurentarget bestimmen zu können. Zusätzliche Schwierigkeiten macht das Kollektorelement Blei: Vor allem bei der energiedisper-

siven Analyse wird der interessante Teil des Spektrums durch Pb-L-Linien überlagert (Abb. 41). In Übereinstimmung mit Tab. 38 wird im PIXE-Spektrum einer angereicherten Glasprobe (Abb. 41) nur Fe mit einem auswertbaren Signal beobachtet. Bei Mn, Ni und Cu findet man allenfalls Meßwerte an oder unterhalb der Nachweisgrenze. Im Spektrum nicht erwartet, findet man, wie bei HR 21, deutliche Mengen an Titan; die Konzentration im Spurentarget entspricht etwa der des Eisens.

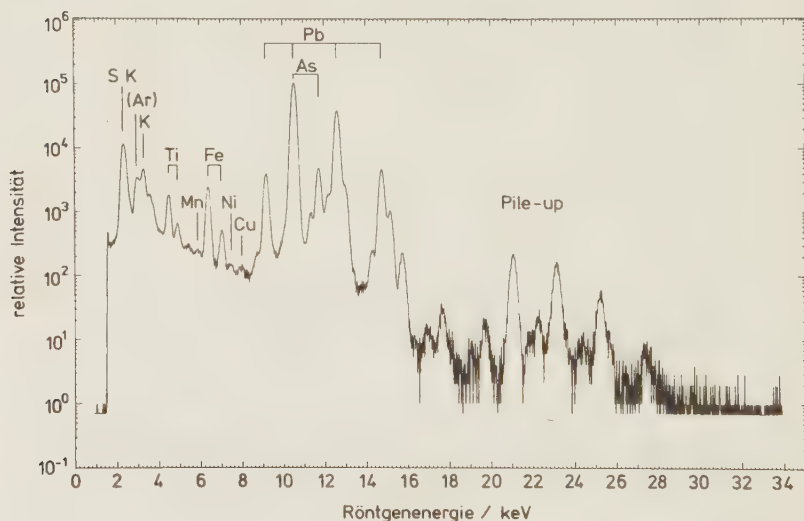


Abb. 41

PIXE-Spektrum des Spurenkonzentrats von
Bleisilikatglas

8. Diskussion

Aufgabe dieser Arbeit war die Entwicklung eines leistungsfähigen Verbundverfahrens zur Bestimmung kationischer Spurenverunreinigungen in hochreinen optischen Gläsern. Mit dem Verfahren soll vor allem den Glasherstellern ein Werkzeug geliefert werden, das es erlaubt, die zur Qualitätskontrolle wichtigen physikalischen Prüfgrößen, - z.B. die Transparenz des Glases - mit der Konzentration bestimmter im Glas enthaltener Elementspuren zu korrelieren. In Fällen einer Normabweichung in den physikalischen Parametern wird so eine gezielte Fehlersuche bei den Rohstoffen oder im Herstellungsprozeß möglich. Bei der Verfahrensentwicklung standen dementsprechend folgende Gesichtspunkte im Vordergrund.

1. Erfassung einer möglichst großen Zahl von Elementen mit Schwerpunkt auf den färbenden Verunreinigungen;
2. Bestimmung von Elementgehalten im $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich;
3. Übertragung des Verfahrens auf Glassorten von unterschiedlicher Zusammensetzung;
4. Anwendung des Verfahrens auch in instrumentell einfach ausgestatteten Laboratorien.

Aufgrund der Forderung, sehr geringe Elementgehalte bestimmen zu müssen, wurde der Verfahrensweg konsequent darauf abgestimmt, Kontaminationen soweit als möglich auszuschließen. Hierdurch muß jedoch in Kauf genommen werden, daß einzelne Verfahrensschritte, die bei der routinemäßigen Glasanalyse

mechanisiert ablaufen, durch zeitaufwendige und personalintensive Methoden ersetzt werden. Dies gilt vor allem für die Probenvorbereitung (Kap. 7.1.), bei der eine umständliche Glaszerkleinerung und längere Aufschlußzeiten unumgänglich sind, um die Analyse durch eingeschleppte Verunreinigungen nicht unkontrollierbar zu verfälschen.

Unter dem Gesichtspunkt der Blindwertbelastung muß auch der Einsatz von Flußsäure zum Aufschluß des Glases gesehen werden (Kap. 7.2.1. und 7.3.1.): Anders als die oft üblichen Salzschmelzen ist H_2F_2 als Aufschlußreagenz für die extreme Spurenanalyse besonders vorteilhaft, weil sie mit einfachen Mitteln hochaufgereinigt werden kann. Zudem gelingt es nur mit Flußsäure in vernünftiger Zeit, körnige Glasgranulate aufzuschließen. Ein weiterer Vorteil der Flußsäure besteht darin, daß sie problemlos auch größere Probenmengen aufzuschließen gestattet, was, wie die Analysenergebnisse in dieser Arbeit zeigen, bei hochreinem Glasmaterial von entscheidender Bedeutung ist: Trotz einer leistungsfähigen Anreicherung und trotz nachweisstarker Bestimmungsverfahren sind Probeneinwaagen von 5 g notwendig, um die Gehalte einiger interessierender Elemente erfassen zu können (Kap. 7.2.6. und 7.3.5.); die in der routinemäßigen Glasanalyse üblichen Einwaagen liegen bei 0,1 bis 0,5 g. Allerdings muß betont werden, daß eine weitere deutliche Steigerung der Einwaage nicht mehr sinnvoll ist, da dies mit einem unverhältnismäßig hohen Reagenzien- und Zeitaufwand für den Aufschluß verbunden wäre. Gleichzeitig könnte auch der unvermeidbare Anstieg der Blindwertbelastung den durch hö-

here Einwaagen erzielten analytischen Gewinn wieder zunichte machen.

Bereits bei den Untersuchungen zu einem geeigneten Proben-aufschluß zeigte sich, daß die Forderung nach einem für verschiedene Glassorten einheitlichen Verfahren nur mit Einschränkungen zu erfüllen ist. Lediglich das Grundkonzept des Aufschlusses - Lösen mit Flußsäure - kann auf nahezu alle silikatischen Gläser übertragen werden. Schon die zur Überführung der meist schwerlöslichen Fluoride in lösliche Verbindungen erforderliche höhersiedende Säure, muß auf die jeweiligen Hauptbestandteile des Glases abgestimmt werden. So führt z.B. die mit gutem Erfolg auf Borosilikatglas angewandte Aufschlußtechnik mit Flußsäure/Salpetersäure bei der Analyse von Kalnatronsilikatglas zu starken Minderbefunden. Hier ist es unumgänglich, Perchlorsäure zu verwenden, um das Fluorid zu entfernen (Kap. 7.3.1.).

Der Zeitaufwand der Spurenanreicherung (Kap. 7.2.2. und 7.3.2.) wird gerechtfertigt durch die unkompensierbar starken Störungen beim Versuch einer direkten Anwendung der nachweisstarken Graphitrohr-AAS zur Analyse der Aufschlußlösungen (Kap. 7.2.6. und 7.3.5.). Verzichtet man auf die Abtrennung der Salzmatrix, so ist eine AAS-Bestimmung nur mit der Flamme, also bei wesentlich geringerer Empfindlichkeit möglich. Eine der Hauptforderungen an das Verfahren - der Nachweis von Elementgehalten im $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ -Bereich - ist also ohne zusätzliche Anreicherung nicht zu erfüllen.

Zur Abtrennung und Konzentrierung der vor allem interessierenden Übergangsmetall-Spuren erwies sich die ausgewählte Kolloktorfällung unter Einsatz eines organischen Chelatbildners als besonders geeignet: Die gewollt unselektiven Dithiocarbamate reagieren mit einer großen Zahl von Elementen; sie erfüllen damit eine weitere Zielvorgabe dieser Arbeit. Ausschlaggebend für die Wahl von Hexamethylenammonium-hexamethylenedithiocarbamidat (HMA-HMDTC) ist die Beständigkeit dieser Verbindung und die ihrer Chelate auch in Lösungen mit höherer Acidität. Dadurch ist es möglich, die Spurenanreicherung in der sauren Aufschlußlösung ohne Einsatz größerer Mengen an Neutralisationsreagenzien und damit ohne die Gefahr weiterer Kontaminationen durchzuführen (Kap. 7.2.2.1.).

Das Problem der Abtrennung der nur in kolloider Verteilung vorliegenden Spurenkomplexe konnte durch die gleichzeitige Mitfällung eines in mg-Mengen eingesetzten Kollektorelementes befriedigend gelöst werden. Die Membranfiltration des aus Kolloktor und Spurenverbindungen bestehenden Chelatniederschlages erlaubt dabei eine schnelle und apparativ wenig aufwendige Trennung von der Matrix.

Neben seiner Eignung als leistungsfähiger Spurenfänger hat der Kollektor auch Aufgaben bei der nachfolgenden Spurenbestimmung zu erfüllen. Das Kollektorelement wurde zum Beispiel so ausgesucht, daß es bei Anwendung röntgenspektrometrischer Analysenverfahren gleichzeitig als Innerer Standard verwendet werden kann (Kap. 6.3.2.). Das im Vergleich mit Indium und Titan näher untersuchte Molybdän erfüllt die an ein

Bezugselement zu stellenden Anforderungen besonders gut: Aufgrund der günstigen Lage seiner Nachweislinien im Röntgenspektrum gelingt die störungsfreie Bestimmung aller interessierenden Elemente. Bei ausschließlicher Anwendung atomabsorptions-spektrometrischer Bestimmungsverfahren kann ebenso Indium als gleichwertiges Kollektorelement eingesetzt werden, da die Spurenfällung in Gegenwart von Indiumdithiocarbamidat zu Anreicherungsausbeuten führt, die mit den durch Molybdän erzielten Werten vergleichbar gut sind.

Gewisse Probleme bei der Anwendung des Anreicherungsverfahrens zeigten sich schon bei der Optimierung der Reaktionsparameter (Kap. 7.2.2.1. - 7.2.2.6.). Erfüllt man die Forderungen nach quantitativer Ausfällung des Kollektors sowie die nach Anreicherung einer größtmöglichen Zahl von Elementspuren bei gleichzeitiger Berücksichtigung einer raschen Filtrierbarkeit der Proben, so müssen für die meisten Parameter sehr schmale optimale Bereiche eingehalten werden: Nur bei strikter Befolgung der Arbeitsvorschriften (Kap. 7.2.5. und 7.3.4.) ist es möglich, gleichzeitig bis zu 13 Elemente aus Glasaufschlüssen quantitativ abzutrennen. Dies ist allerdings auch eine Leistung, die bisher in der Glasanalyse nicht erzielt worden ist (Tab. 3 B).

Einschränkungen müssen auch hinsichtlich der Übertragbarkeit des Anreicherungsverfahrens gemacht werden. Die erfolgreiche Anwendung der ausgearbeiteten Kollektorfällungen ist, wie die Beispiele mit Borosilikat-, bzw. Kalknatronsilikatglas zeigen, immer dann möglich, wenn die Glasmatrix ausschließ-

lich Elemente enthält, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht in größerem Umfang mit dem Chelatbildner reagieren. So führen z.B. auch Milligramm-Mengen an Arsen nicht zu Störungen, sofern es durch den Aufschluß in die Oxidationsstufe V überführt wird, aus der es kaum noch mit dem Chelatbildner reagiert. Der Elektrolyt-Einfluß der Alkalien und Erdalkalien auf die chelatbildenden Reaktionen ist ebenfalls für die meisten Elementspuren zu vernachlässigen (Kap. 7.2.2.7.). Schwierigkeiten macht allein das pH-abhängige Ausfallen von Matrixverbindungen, z.B. die aus beim Aufschluß von Borosilikatglas gebildeten Fluorosilikate, was jedoch durch Arbeiten in entsprechend saurer Lösung vermieden werden kann (Kap. 7.2.2.1.).

Mit besonderen Problemen ist immer dann zu rechnen, wenn Gläser untersucht werden sollen, deren Hauptbestandteile ebenfalls mit dem für die Spurenanreicherung gedachten Chelatbildner reagieren. Wie am Beispiel von Bleisilikatglas gezeigt wurde, ist das Problem nur dann zu lösen, wenn es gelingt, die störende Matrixkomponente vor der Spurenfällung weitgehend abzutrennen (Kap. 7.4.1.). Der in der Lösung verbleibende Restgehalt der Komponente kann in günstigen Fällen sogar als Spurenfänger benutzt werden (Kap. 7.4.2.). Da für solches Probenmaterial die Fällungsparameter neu einzustellen sind, ist jede Voraussage über die Anreicherungsausbeuten von Elementspuren unmöglich. Ebenso muß der veränderte Einfluß eines neuen Kollektors auf die Bestimmungsverfahren berücksichtigt werden. So ist z.B. bei der Graphitrohr-AAS von Bleiglas-Spurenkonzentraten eine deutliche Einbuße der Lei-

stungsfähigkeit der Methode festzustellen (Kap. 7.4.3.).

Eine besonders gute Anpassungsfähigkeit an verschiedene Bestimmungsverfahren besitzt die Kollektorfällung der Spuren mit Molybdändithiocarbamidat. Allein durch Zerstören des Chelatniederschlages mit wenig Säure können die Spuren zu einem kleinen Lösungsvolumen aufkonzentriert werden (Kap. 7.2.3.), so daß günstige Bedingungen für den Einsatz verschiedener Methoden der optischen Atomspektroskopie entstehen. Die in dieser Arbeit zur Multi-Elementbestimmung benutzte Atomabsorptionsspektrometrie ist als Sequenzverfahren für die Routineanalyse zwar relativ zeitaufwendig, das hohe Nachweisvermögen vor allem der Graphitrohrtechnik macht diese Methode jedoch für Analysen im Bereich weniger $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, also auch für die Untersuchung hochreiner Gläser, besonders geeignet. Gleichzeitig ist durch die Kombination der Graphitrohr-AAS mit der weniger empfindlichen Flammen-AAS eine flexible Bestimmung von Spuren in sehr unterschiedlichen Konzentrationsbereichen möglich. Die erzielten Werte für die relative Standardabweichung, die je nach Element und Konzentration zwischen 1 - 20 % liegen, sind zufriedenstellend.

Mit Hilfe einer einfachen Präparationstechnik - Fixieren von Chelatniederschlag + Filter auf einem Plexiglasträger - ist auch die röntgenspektrometrische Analyse der Spurenkonzentratione möglich. Dabei erwies sich die Protonen-Induzierte-Röntgenemissions-Spektrometrie (PIXE) als besonders günstiges Verfahren zur relativ nachweisstarken Simultanbestimmung der Spuren. Im Vergleich zur Graphitrohr-AAS ergibt sich aller-

dings eine deutliche Einschränkung der Verwendungsfähigkeit dieser Methode wie auch der parallel untersuchten Röntgenfluoreszenzspektrometrie zur Glasanalyse: Die Nachweisgrenzen des Verbundverfahrens unter Einsatz der Röntgenspektrometrie reichen allenfalls bis in den mittleren $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich und verhindern so, vor allem bei sehr reinen Glasproben, eine exakte Aussage über die tatsächliche Spurenbelastung des Materials. Hilfreich ist die Methode jedoch bei Proben von zunächst unbekannter Zusammensetzung. Hier kann ein schneller Überblick über die zu erwartenden Elemente sowie über die Größenordnung ihrer Gehalte erzielt werden, was die Eichung der nachfolgenden Analyse unter Umständen beträchtlich erleichtert.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das in dieser Arbeit entwickelte Anreicherungsverfahren, insbesondere im Verbund mit der Atomabsorptionsspektroskopie, gute Möglichkeiten zur nachweisstarken Bestimmung sehr geringer Spurengehalte in hochreinen Gläsern vom Borosilikat- und Kalknatronsilikat-Typ liefert. Da der Verfahrensgang überwiegend auf naßchemischen Operationen basiert, ist diese Technik auch für Laboratorien geeignet, die nicht über leistungsfähige Direktanalysensysteme verfügen. Von speziellen Techniken der Neutronenaktivierungsanalyse abgesehen, sind für die Reinstglas-Analyse geeignete instrumentelle Multi-Elementverfahren, die ohne Trennung und Anreicherung auskommen, bis heute ohnehin nicht in Sicht.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verbundverfahren zur Multi-Elementbestimmung kationischer Spurenverunreinigungen in sehr reinen optischen Gläsern entwickelt, mit dem durch Kombination von Aufschluß, chemischer Anreicherung und atomabsorptions- bzw. röntgenspektrometrischer Analyse die nachweisstarke Bestimmung einer die Elemente Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Pd, V, Tl und Zn umfassenden Spurenpalette gelingt. Der Schwerpunkt wurde auf die im Rahmen der Qualitätssicherung wichtigen färbenden Verunreinigungen gelegt. Die Teilschritte des Verfahrens wurden an einem Borosilikatglas optimiert. Durch die Analyse weiterer Glasmaterialien (Kalknatronsilikat- und Bleisilikatglas) wurden die Übertragbarkeit und die Grenzen des Verfahrens überprüft. Im einzelnen wurden folgende Teilaufgaben bearbeitet:

1. Das in stückiger Form zur Analyse angelieferte Glasmaterial wurde - unabhängig von der Matrixzusammensetzung - durch Temperaturschockbehandlung "vorgespannt" und anschließend auf Korngrößen ≤ 5 mm zerschlagen. Durch den Zerkleinerungsprozeß verursachte Verunreinigungen wurden durch Abätzen der Glasoberfläche mit verdünnter Flußsäure entfernt.
2. Einheitlich für alle untersuchten Gläser wurden Proben- einwaagen von 5 g mit Flußsäure aufgeschlossen. Die weiteren Aufschlußparameter wurden für jedes Glasmaterial ge-

trennt optimiert, Art und Menge der Reagenzien wurden auf die jeweiligen Hauptbestandteile abgestimmt:

- a) Borosilikatglas: Flußsäure/Salpetersäure-Aufschluß;
Abtrennen der Spuren aus dem beim Aufschluß entstehenden Fluorosilikatrückstand durch Extrahieren mit verdünnter Salzsäure;
- b) Kalknatronsilikatglas: Flußsäure/Perchlorsäure-Aufschluß;
- c) Bleisilikatglas: Flußsäure/Salpetersäure-Aufschluß;
Abtrennen der Bleimatrix durch Ausfällen als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in konzentrierter HNO_3 .

3. In Vorversuchen mit matrixfreien Spurenlösungen wurde die Anreicherung von 18 Elementen - jeweils in μg -Mengen dotiert - durch Mitfällung an Kollektorniederschlägen untersucht. Vergleichend wurde die Spurenfängerwirkung der in mg -Mengen als Dithiocarbamidate ausgefällten Kollektorelemente Indium, Molybdän und Titan überprüft. Als Bewertungskriterien dienten die Zahl der jeweils quantitativ angereicherten Elemente, die Bandbreite der Fällungsparameter sowie die Kombinierbarkeit der Anreicherungstechnik mit den zur Bestimmung vorgesehenen Methoden Atomabsorptionsspektrometrie (AAS); Protonen-Induzierte-Röntgenemissionsspektrometrie (PIXE) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

4. Die aus der Anreicherung resultierenden Spurenkonzentra-

te wurden jeweils den Erfordernissen einer nachweisstarken und störungsfreien Elementbestimmung angepaßt. Die Meßlösungen der AAS-Analyse wurden dazu von organischen Zersetzungsprodukten weitgehend befreit, im Salzballast begrenzt und auf ein möglichst geringes Endvolumen gebracht. Für die röntgenspektrometrische Spurenbestimmung wurden Probestargets durch Fixieren von Filter und Kollektor auf einem geeigneten Kunststoffträger präpariert und in Bezug auf Stabilität, Homogenität und Blindwertbelastung optimiert. Das Kollektorelement wurde dazu als Innerer Standard verwendet und so ausgewählt, daß spektrale Interferenzen seiner Röntgensignale mit den Nachweislinien der Spuren vermieden wurden.

5. Ausgehend von den Ergebnissen der Vorversuche wurden die genannten Spuren aus Aufschlußlösungen von Borosilikatglas mit Molybdän als Kollektorelement und Hexamethylenammonium-hexamethyldithiocarbamidat (HMA-HMDTC) als Fällungsreagenz angereichert. Nach Optimieren der Reaktionsparameter, pH-Wert, Probenvolumen, Kollektorelementmenge, Fällungsreagenzzusatz, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur werden für Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Pd, Tl, V und Zn Anreicherungsausbeuten ≥ 95 % erzielt. Mit nur geringen Änderungen der Reaktionsparameter ist das Verfahren auch auf Aufschlußlösungen von Kalknatronsilikatglas zu übertragen; Ag, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Pd, V und Zn werden dabei quantitativ angereichert. Für Bi und Tl wurden reproduzierbare Anreicherungswerte nicht erhalten.

6. Die vergleichende Bestimmung der Elementgehalte durch AAS (Flamme, Hydrid- und Graphitrohrtechnik) sowie mit den röntgenspektrometrischen Methoden RFA und PIXE führte zu übereinstimmenden Ergebnissen. Die Analyse durch AAS erwies sich dabei jedoch als überlegen. Durch PIXE und RFA können aufgrund der geringen Empfindlichkeit nur die im $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich enthaltenen Elemente Bi, Cu, Fe, Ni, Pb und Zn bestimmt werden, während durch AAS noch die Bestimmung von wenigen $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Ag, Cd, Co, In, Pd und Tl gelingt. Für die relative Standardabweichung des Gesamtverfahrens wurden die Werte zwischen 0,01 und 0,20 - abhängig von Elementgehalt und Bestimmungsverfahren - ermittelt; als Nachweisgrenzen wurden - je nach Element - Werte im Bereich von 0,0002 und 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (AAS) sowie 0,02 und 0,6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (RFA, PIXE) gemessen. Die Richtigkeit der Ergebnisse wurde für die Mehrzahl der Elemente mit Hilfe unabhängiger Referenzverfahren sichergestellt.
7. Zur Spurenanreicherung aus Aufschlußlösungen von Bleisilikatglas wurde die Matrix Blei zunächst überwiegend als Bleinitrat abgetrennt; das verbleibende Pb^{2+} wurde anschließend mit HMA-HMDTC als Kollektor gefällt. Die im $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich dotierten Elemente Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pd, Tl, V und Zn wurden zu $\geq 93\%$ wiedergefunden. Die AAS-Bestimmung der im $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich liegenden Eigengehalte des Glases führte jedoch zu stark streuenden Werten, so daß im Falle der Analyse von Bleiglas bisher nur eine Abschätzung der Spurenkonzentrationen möglich ist.

10. Literaturverzeichnis

- | | |
|---|--|
| 1. W. Vogel | Glaschemie,
VEB Deutscher Verlag für
Grundstoffindustrie, Leipzig 1979 |
| 2. H. Morian | Schott Information <u>3</u> (1973) 16,
Schott Glaswerke, Mainz |
| 3. G. Gliemeroth | Schott Information <u>4</u> (1981) 2,
Schott Glaswerke, Mainz |
| 4. G. Gliemeroth | Schott Information <u>3</u> (1977) 2,
Schott Glaswerke, Mainz |
| 5. G. Gliemeroth | Schott Information <u>1</u> (1978) 11,
Schott Glaswerke, Mainz |
| 6. G. Gliemeroth
D. Krause
N. Neuroth | Schott Information <u>2</u> (1976) 1,
Schott Glaswerke, Mainz |
| 7. A. Jacobsen
W. Jahn | Schott Information <u>2</u> (1978) 2,
Schott Glaswerke, Mainz |
| 8. A. Jacobsen | Schott Information <u>4</u> (1979) 17,
Schott Glaswerke, Mainz |
| 9. K.-H. Mader
G. Dubé | Schott Information <u>2</u> (1982) 2,
Schott Glaswerke, Mainz |
| 10. W. Jahn
K. Schilling | Schott Information <u>4</u> (1977) 8,
Schott Glaswerke, Mainz |
| 11. W. Bartel | Schott Information <u>1</u> (1979) 6,
Schott Glaswerke, Mainz |
| 12. Autorenkollektiv | Schott Information <u>3</u> (1984) 32,
Schott Glaswerke, Mainz |

13. G. Gliemeroth
G. Müller
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 12, 317
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße
(1976)
14. G. Schmidt
Silikattech. 33 (1982) 340
15. F. J. Dörr
Glastechn. Ber. 34 (1961) 175
16. F. J. Dörr
Glastechn. Ber. 54 (1981) 186
17. R. D. Guiauque
Anal. Chem. 40 (1968) 2075
18. K. W. Terry
A. Van Riessen
B. F. Lynch
D. J. Vowles
Forensic Sci. Int. 25 (1984) 19
19. R. D. Vis
K. J. Wiederspahn
H. Verheul
J. Radioanal. Chem. 45 (1978) 407
20. G. C. Goode
G. A. Wood
R. F. Coleman
Rep. UK. Atom-Energy Auth.,
AWRE Report No. 054/69 (1969)
21. K. Kudo
J. Jap. Soc. Appl. Phys. 44
(Supplement) (1975) 319
22. K. Kudo
K. Kobayashi
T. Shigematsu
J. Radioanal. Chem. 27 (1975) 329
23. K. Kobayashi
K. Kudo
J. Radioanal. Chem. 53 (1979) 233
24. J. P. Williams
Yao-Sin Su
W. M. Wise
Mikrochim. Acta 1977 II (1977) 527

25. J. S. Hislop J. Radioanal. Chem. 16 (1973) 329
D. R. Williams
26. Y. Kanda Anal. Chim. Acta 121 (1980) 157
T. Oikawa
T. Niwaguchi
27. J. L. Debrun Anal. Chem. 48 (1976) 167
J. N. Barrandon
P. Benaben
28. W. M. Wise Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.
R. A. Burdo 1 (1978) 201
J. S. Sterlace
29. J. B. Headridge Analyst 109 (1984) 113
I. M. Riddington
30. B. German J. Forensic. Sci. Soc. 12 (1972) 367
A. W. Scaplehorn
31. J. Bergholz Z. Anal. Chem. 269 (1974) 121
J. Luck
P. Möller
W. Szacki
32. S. S. C. Tong Anal. Chim. Acta 84 (1976) 327
Yao-Sin Su
J. P. Williams
33. R. Bukaceanu Rev. Chim. (Bucharest) 27
P. Dumitrescu (1976) 707
34. C. K. Kim Glass Technol. 12 (1971) 128
S. S. Voris
W. G. French
35. L. W. Masters Anal. Chim. Acta 56 (1971) 365
G. J. Lutz

59. E. Jackwerth "Chemische Multi-Elementanreicherung - Probleme der Anpassung an Probenmaterial und Bestimmungsmethode"
Symposium: Instrumentelle Multi-Elementanalyse, Jülich (1984)
60. B. Welz Atom-Absorptions-Spektrometrie,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße
(1983)
61. J. A. C. Broekaert Talanta 28 (1981) 745
F. Leis
K. Laqua
62. T. B. Johansson Nucl. Instr. Meth. 84 (1970) 141
R. Akselsson
S. A. E. Johansson
63. G. Deconninck J. Radioanal. Chem. 12 (1972) 157
64. B. Raith Nucl. Instr. Meth. 168 (1980) 251
H. R. Wilde
M. Roth
A. Stratmann
B. Gonsior
65. B. Raith Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2982,
M. Roth Westdeutscher Verlag (1980)
H. R. Wilde
B. Gonsior
66. B. Raith Nucl. Instr. Meth. 181 (1981) 199
A. Stratmann
H. R. Wilde
B. Gonsior
S. Brüggerhoff
E. Jackwerth

67. S. A. E. Johansson
I. B. Johansson Nucl. Instr. Meth. 137 (1976) 473
68. S. A. E. Johansson Nucl. Instr. Meth. 142 (1977) 1
69. T. A. Cahill Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. 30
(1980) 211
70. M. F. Hasler Coll. Spectr. Int. VI 97,
Pergamon Press, London 1956
71. R. O. Müller Spektrochemische Analysen mit
Röntgenfluoreszenz, Verlag R. Olden-
bourg München, Wien (1967)
72. C. L. Luke Anal. Chim. Acta 41 (1968) 237
73. R. Püschel Talanta 16 (1968) 351
74. R. Püschel J. Less-Common Metals 17 (1969) 313
E. Lassner
75. E. P. Bertin Principles and Practice of X-ray
Spectrometric Analysis, Plenum Press,
New York, London (1970)
76. H. Hellmann Z. Anal. Chem. 289 (1978) 24
77. R. Plesch Siemens Analysentechn. Mitt. Nr. 167
78. R. Van Grieken Anal. Chim. Acta 143 (1982) 3
79. E. Sebastiani Z. Anal. Chem. 264 (1973) 105
K. Ohls
G. Riemer
80. H. Berndt Spectrochim. Acta 30B (1975) 169
E. Jackwerth

81. P. Tschöpel Z. Anal. Chem. 302 (1980) 1
 L. Kotz
 W. Schulz
 M. Veber
 G. Tölg
82. O. G. Koch Handbuch der Spurenanalyse,
 G. A. Koch-Dedic Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,
 New York (1974)
83. F. Umland Theorie und praktische Anwendung
 von Komplexbildnern, Akademische Ver-
 lagsgesellschaft, Frankfurt/M. (1971)
84. A. Hulanicki Talanta 14 (1967) 1371
85. S. Brüggerhoff Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum
 (1980)
86. K. Gleu Angew. Chemie 62 (1950) 320
 R. Schwab
87. H. Bode Z. Anal. Chem. 143 (1954) 182
88. H. Bode Z. Anal. Chem. 144 (1955) 165
89. H. Malissa Talanta 8 (1961) 841
 H. Kolbe-Rohde
90. H. Bode Z. Anal. Chem. 142 (1954) 414
91. H. Malissa Anal. Chim. Acta 27 (1962) 402
 S. Gomišček
92. A. I. Busev Zh. analit. Khim. 25 (1970) 665
 V. M. Byrko
 A. P. Tereshchenko
 N. N. Novikova
 V. P. Naidina
 P. B. Terent'ev

93. E. Jackwerth Anal. Chim. Acta 107 (1979) 177
 J. Messerschmidt
94. E. Jackwerth Z. Anal. Chem. 266 (1973) 1
 J. Lohmar
 G. Wittler
95. E. Jackwerth Z. Anal. Chem. 270 (1974) 6
 J. Lohmar
 G. Wittler
96. B. M. Vanderborght Anal. Chem. 49 (1977) 311
 R. E. Van Grieken
97. E. M. Johansson Nucl. Instr. Meth. 181 (1981) 221
 K. R. Akselsson
98. Cheng-Ming Fou Nucl. Instr. Meth. 186 (1981) 599
99. B. M. Vanderborght Anal. Chim. Acta 89 (1977) 399
 R. E. Van Grieken
100. H. Berndt Z. Anal. Chem. 299 (1979) 28
 J. Messerschmidt
101. E. Scheubeck Z. Anal. Chem. 303 (1980) 257
 Ch. Jörrens
 H. Hoffmann
102. R. C. Rooney Anal. Chim. Acta 19 (1958); 428
103. R. Klockenkämper Veröffentlichung in Vorbereitung
 B. Raith
 S. Divoux
 B. Gonsior
 S. Brüggerhoff
 E. Jackwerth

104. L. M. Kulberg Dokl. Akad. Nauk SSR 98 (1954) 79
 A. G. Kovaleva
105. H. Bode Z. Anal. Chem. 190 (1962) 48
 K. J. Tusche
 H. F. Wahrhausen
106. G. Retzlaff Statistische Versuchsplanung,
 G. Rust 2. Auflage, Verlag Chemie,
 J. Waibel Weinheim/Bergstraße (1978)
107. H. M. Köster Die chemische Silikatanalyse,
 Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,
 New York (1979)
108. J. F. Wolcott Appl. Spectrosc. 33 (1979) 413
 J. R. Woodworth
109. R. Bock Aufschlußmethoden der anorganischen
 und organischen Chemie, Verlag Chemie,
 Weinheim/Bergstraße (1972)
110. H. W. Sinemus At. Spectrosc. 2 (1981) 81
 M. Melcher
 B. Welz
111. U. Völlkopf Angewandte Atom-Absorptions-Spektros-
 W. Funk kopie, Nr. 12, Bodenseewerk Perkin-
 Elmer (1979)
112. H. Kaiser Z. Anal. Chem. 216 (1966) 80
113. H. Kaiser Z. Anal. Chem. 149 (1956) 46
 H. Specker
114. H. Kaiser Z. Anal. Chem. 209 (1965) 1
115. E. Jackwerth Pure & Appl. Chem. 51 (1979) 1149

116. E. Jackwerth
P. G. Willmer
R. Höhn
H. Berndt

Atom. Absorpt. Newsl. 18 (1979) 66

11. Anhang

11.1. AAS-Bestimmung, Meßparameter

Bestimmung mit der Hydridtechnik

Atomabsorptionsspektrometer: Perkin Elmer 272
Hydridapparatur : Eigenbau [116]
Spülgas : Stickstoff
Untergrundkompensation : D₂

Element		As	Bi
Lampenstrom	[mA]	8 W (EDL)	8
Wellenlänge	[nm]	193,9	223,2
Spaltbreite	[nm]	0,7	0,2
Gasdurchfluß	[ml N ₂ min ⁻¹]	~ 700	~ 500
Temperatur	[°C]	950	750
NaBH ₄ -Lösung	[%]	3	3
Reaktionsmedium		10 ml 6 N HCl	10 ml 1 N HCl

Tab. 39 Hydridtechnik, Meßparameter

Bestimmung mit der Flamme

Atomabsorptionsspektrometer : Varian AA6
Injektionsmethode : 50 µl
Schlitzlänge des Brennerkopfs: 10 cm

Element	Lampenstrom [mA]	Wellenlänge [nm]	Spaltbreite [nm]	H ₂ -Kompensation	Flammenzusammensetzung
Ag	2,2	327,9	0,5	ja	Lu/Ac
Au	3,5	242,4	0,2	ja	Lu/Ac
Bi	7,5	222,8	0,5	ja	Lu/Ac
Cd	2,2	228,5	0,5	ja	Lu/Ac
Co	6	240,5	0,2	ja	Lu/Ac
Cr	5	357,6	0,2	nein	Lu/Ac
Cu	2,2	324,5	0,5	ja	Lu/Ac
Fe	5	248,1	0,2	ja	Lu/Ac
Fe ⁺	5	371,8	0,2	nein	Lu/Ac
In	4	303,7	0,2	ja	Lu/Ac
Mn	3,5	279,2	0,2	ja	Lu/Ac
Mo	6	313,0	0,5	ja	N ₂ O/Ac
Ni	6	231,6	0,2	ja	Lu/Ac
Pb	4	283,0	0,5	ja	Lu/Ac
Pd	5	244,5	0,2	ja	Lu/Ac
Pt	4	265,6	0,2	ja	Lu/Ac
Tl	6	276,5	0,2	ja	Lu/Ac
Sn	5	235,3	0,5	ja	N ₂ O/Ac
V	5	318,1	0,2	ja	N ₂ O/Ac
Zn	5	213,6	0,5	ja	Lu/Ac
As ⁺⁺	8 W (EDL)	193,8	0,7	D ₂ -Komp.	Lu/Ac
+ zur Bestimmung höherer Gehalte (BK 7) Lu = Luft; Ac = Acetylen ++ Atomabsorptionsspektrometer: Perkin-Elmer 272					

Tab. 40 Flammen-AAS, Meßparameter

Bestimmung im Graphitrohr

Atomabsorptionsspektrometer: Perkin-Elmer 272
 Graphitrohr-Küvette : Perkin-Elmer HGA 74
 Probendosierautomat : Perkin-Elmer AS 1
 Untergrundkompensation : D₂

a)

Element	Lampenstrom [mA]	Wellenlänge [nm]	Spaltbreite [nm]
Ag	5	327,2	0,7
Cd	5	228,7	0,7
Co	19	240,8	0,2
In	6	303,3	0,7
Mn	12	279,1	0,2
Ni	18	232,0	0,2
Pd	18	244,8	0,7
Tl	6 W (EDL)	276,4	0,7
V	18	317,8	0,2

b)

Element	Temperaturprogramm				
	Trocknen [°C (s)]	Rampe [°C (s)]	Veraschen [°C (s)]	Atomisieren [°C (s)]	Ausheizen [°C (s)]
Ag	80 (30)	170 (60)	520 (20)	2100 (4) G	2600 (6)
Cd	80 (30)	170 (60)	370 (20)	1500 (5) R	2600 (6)
Co	80 (30)	170 (60)	950 (20)	2600 (5) G	2600 (6)
In	80 (30)	170 (60)	290 (20)	2100 (5) G	2600 (6)
Mn	80 (30)	170 (60)	830 (20)	2350 (5) R	2600 (6)
Ni	80 (30)	170 (60)	980 (20)	2600 (5) G	2600 (6)
Pd	80 (30)	170 (60)	830 (20)	2450 (5) G	2600 (6)
Tl	80 (30)	170 (60)	390 (20)	1700 (4) G	2600 (6)
V	80 (30)	170 (60)	1050 (20)	2600 (8) G	2600 (6)

G = Gasstop; R = Reduzierter Glasfluß (60 ml·min⁻¹ Ar)

Tab. 41

Graphitrohr-AAS

a) Geräteparameter; b) Temperaturprogramme

Pyrolytische Beschichtung von Graphitrohren

Alle Messungen wurden in pyrolytisch-beschichteten Graphitrohren durchgeführt.

Für die Beschichtung wurde das Graphitrohrsystem Perkin-Elmer HGA 500 verwendet.

Schutzgas: Argon; Reaktionsgas: Argon/Methan (90 % / 10 %);

8-stufiger Beschichtungsvorgang nach folgendem Programm [111]:

Schritt-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatur [°C]	500	2150	20	500	2150	20	500	2150
Anstiegszeit [s]	1	16	1	1	16	1	1	16
Verweilzeit [s]	20	230	100	20	230	100	20	230
Gasfluß im Rohr [ml·min ⁻¹]	300	130	300	300	130	300	300	130
Gas	Ar	Ar/CH ₄	Ar	Ar	Ar/CH ₄	Ar	Ar	Ar/CH ₄

Tab. 42 Programm zur pyrolytischen Beschichtung von Graphitrohren

11.2. PIXE-Bestimmung, Meßparameter

Strahlungsquelle	RUB Dynamitron-Tandem-Beschleuniger (120°-Rohr) Austrittsfenster: 7,5 μ m Kapton-Folie (Dupont)
Strahlparameter	Protonenenergie am Target: 2,0 MeV Strahlstrom: 40 $\pm$ 2 nA Strahldurchmesser: 2 mm
Probenanordnung	45° zur Strahlrichtung 10 mm vor der Austrittsfolie
Absorber	100 μ m Hostaphan-Folie (für Mo als Kollektor) 175 μ m Hostaphan-Folie (für In als Kollektor) 50 μ m Al-Folie (für Ti als Kollektor)
Detektor	28 mm ² Si(Li)-Detektor, aktive Dicke 5 mm Energieauflösung: 155 eV bei 5,9 KeV (Mn K α)
Registrierung	Impulsverstärker mit Pile-up-Rejection (Ortec, Modell 572) Vielkanalanalysator (Intertechnique) mit Datentransfer zu PDP 10 (Digital Equipment Corp.) off-line-Auswertung Meßzeit: 200 s

Tab. 43 PIXE-Spektrometrie, Meßparameter

11.3. RFA-Bestimmung, Meßparameter

Röntgenfluoreszenzspektrometer	Philips PW 1400
Röntgenröhre	Rhodium-Anode (für Mo als Kollektor) Molybdän-Anode (für In als Kollektor) Spannung: 80 kV Strom: 30 mA
Blende	Ø 25 mm
Probenanordnung	Einfallwinkel 65° Ausfallwinkel 35°
Analysatorkristall	LiF 200
Detektoren	Szintillationszähler, Durchflußzähler (Tandem-Anordnung)
Meßzeit	200 s

Tab. 44 RFA, Meßparameter

Lebenslauf

- 14.02.1956 geboren in Essen als Sohn der Eheleute
Erich und Elisabeth Brüggerhoff
- 1962 - 1966 Besuch der Karl-Borromäus-Schule in Essen
- 1966 - 1974 Besuch des Alfred-Krupp-Gymnasiums in
Essen
- 10.06.1974 Reifeprüfung
- WS 1974/75 Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-
Universität Bochum
- 12.10.1976 Erfolgreicher Abschluß der Diplom-Vorprüfung
in Chemie
- 28.05.1980 Erfolgreicher Abschluß der Diplom-Hauptprü-
fung in Chemie
- 01.06.1980 Beginn der Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe
Mikro- und Spurenanalyse in der Fakultät für
Chemie der Ruhr-Universität Bochum
- 30.12.1981 Eheschließung mit der kaufm. Angestellten
Elke Dörr

